

Die Temperatur-Leitfähigkeit von natürlichem Olivin
bei hohen Drucken und Temperaturen, bestimmt nach
zwei Methoden mit instationärer Wärmeleitung.

Werner Staudacher

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553803_0036

Die Temperatur-Leitfähigkeit von natürlichem Olivin
bei hohen Drucken und Temperaturen, bestimmt nach
zwei Methoden mit instationärer Wärmeleitung.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Werner Staudacher
München
1971



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Angenheister
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski
- Tag der mündlichen Prüfung: 9. 2. 72

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung
II.	Atomistische Theorie der Wärme
II.1	Wärmeübergang durch Leitung
II.1.1	Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur
II.1.2	Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Druck
II.1.3	Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Zusammensetzung
II.2	Wärmeübergang durch Strahlung
II.3	Wärmeleitung durch Exzitonen
III.	Kontinuumstheorie der Wärme
III.1	Stationäre Wärmeleitung
III.2	Nichtstationäre Wärmeleitung
III.2.1	Periodische Temperaturänderungen
III.2.1.1	Die Angström-Methode
III.2.1.2.	Zylindersymmetrie
III.3	Nichtperiodische (impulsförmige) Temperaturänderungen
IV.	Die verwendeten Proben
IV.1	Olivin
IV.1.1	Allgemeines
IV.1.2	Herkunft und Chemismus
IV.1.3	Aufbereitung
IV.2	Natriumchlorid
IV.2.1	Allgemeines
IV.2.2	Herkunft und Aufbereitung
IV.3	Silizium
IV.3.1	Allgemeines
IV.3.2	Herkunft und Aufbereitung
V	Druckeichung
VI	Messung der Temperatur
VI.1	Temperatureichung
VII	Die Druckapparatur
VIII	Die Probenanordnung
VIII.1	Modifizierte Angström-Methode
VIII.2	Impuls-Methode

	Seite
IX. Probenraumbeheizung	29
X. Die Meßapparatur für die Temperatur	31
XI. Ergebnisse	34
XI.1 Natriumchlorid	34
XI.1.1 Die Temperatur-Leitfähigkeit von NaCl in Abhängigkeit vom Druck nach der Impulsmethode bei Raumtemperatur	34
XI.2 Silizium	35
XI.2.1 Die Temperatur-Leitfähigkeit von Si in Abhängigkeit vom Druck nach der Impulsmethode bei Raumtemperatur	35
XI.3 Olivin	37
XI.3.1 Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin in Abhängigkeit vom Druck nach der Impulsmethode bei Raumtemperatur	37
XI.3.2 Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck nach der Impulsmethode	38
XI.3.3 Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Druck nach der Wellenmethode	39
XI.3.4 Die Temperaturleitfähigkeit von Olivin in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck nach der Wellenmethode	40
XII. Vergleich zwischen Impuls- und Wellenmethode	43
XIII. Die Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit vom Druck und der Temperatur	46
XIII.1 Die Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit von NaCl und Olivin vom Druck	46
XIII.2 Die Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin von der Temperatur	49
XIV. Der Wärmetransport im Oberen Mantel	52
XIV.1 Kruste und Mantel der Erde	52
XIV.2 Leistungsmechanismen im Oberen Mantel	53
XV. Zusammenfassung	56
XVI. Literaturverzeichnis	58

1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird die Messung der Temperatur-Leitfähigkeit von natürlichem Olivin, Silizium-Einkristallen und polykristallinem Natriumchlorid bei Drucken bis 24 kb und Temperaturen bis 1000° K in einer Kolben-Zylinder-Apparatur nach einer Temperatur-Wellen-Methode und einer Impuls-Methode behandelt.

Die gemessene Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit von natürlichem Olivin von Drucken und Temperaturen, wie sie genähert Verhältnissen im Oberen Mantel entsprechen, wurde mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen anderer Autoren verglichen. Die beiden Meßmethoden wurden einander gegenübergestellt.

Die wichtigsten physikalischen Variablen im Erdinnern sind der Druck und die Temperatur. Die Variation der Temperatur mit der Tiefe ist im Vergleich zur Druckverteilung nur sehr ungenau bekannt. Zur Bestimmung der Temperatur-Verteilung im Erdinnern sind nur der mittlere Wärmefluß und die mittlere Temperatur an der Erdoberfläche meßbar. Alle anderen Methoden gestatten nur indirekte Rückschlüsse, wie zum Beispiel die Verteilung der Geschwindigkeit seismischer Wellen im Untergrund. Man erzeugt außerdem im Labor Bedingungen des Erdinnern, um die Eigenschaften bestimmter Materialien zu untersuchen. Die Kenntnis von der Variation bestimmter Stoffgrößen gestattet dann Rückschlüsse. Eine dieser Größen ist die Wärme-Leitfähigkeit oder die mit dieser eng verknüpfte Temperatur-Leitfähigkeit. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit mit dem Druck und der Temperatur läßt sich mit gewissen Vereinfachungen theoretisch bestimmen. Man erhält so ein Bild der Änderung der Wärmeleitfähigkeit mit der Tiefe. Die Labormessungen erlauben dann einen Vergleich bzw. eine Korrektur.

Nachfolgend wird eine Anzahl Arbeiten genannt, die sich mit der Wärme- bzw. Temperatur-Leitfähigkeit befassen.

Es werden auch Arbeiten erwähnt, die nicht Untersuchungen bei hohen Drucken und hohen Temperaturen gleichzeitig ausführen.

Bridgman (1924) bestimmte die Wärme-Leitfähigkeit von u.a. Talk, Basalt und Steinsalz bei Drucken bis 12 kb und bei Temperaturen von 30 bzw. 75° C. Birch et al. (1940) ermittelten die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Minerale und Gesteine, u. a. von Bronzit und Forsterit, bei Temperaturen bis 400° C. Kingery et al. (1954) bestimmten die Wärmeleitfähigkeit u. a. von Forsterit im Temperatur-Intervall von 100 – 1200° C. Hughes et al. (1967) untersuchten die thermische Leitfähigkeit von KCl, Talk, Eklogit und Dunit bei Drucken bis 19 kb und Temperaturen bis 450° C. Kanamori et al. (1968) ermittelten die Temperatur-Leitfähigkeit von u. a. Olivin, Granat und Periklas bei Temperaturen von 300 – 1100° K. Fujisawa et al. (1968) bestimmten die Temperatur-Leitfähigkeit von Forsterit, Fayalit und NaCl bei Drucken bis 50 kb und Temperaturen bis 1400° K.

Neben der thermischen Leitfähigkeit ist eine zweite wichtige Größe die elektrische Leitfähigkeit, nicht nur, weil diese stark von der Temperatur abhängt, sondern auch wegen ihres Zusammenhangs

mit dem Absorptionskoeffizienten der Wärmestrahlung, vor allem im tieferen Mantel. Deshalb sei hier auch auf einige Arbeiten hingewiesen, die sich mit der elektrischen Leitfähigkeit befassen: Angenheister (1963) gibt eine Zusammenfassung der Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit in Kruste und Oberem Mantel, Akimoto et al. (1965), Staudacher (1968), Schult et al. (1969), Schober (1970) bestimmten die elektrische Leitfähigkeit von vermutetem Mantelmaterial bei hohen Drucken und Temperaturen. Durch Verbindung dieser beiden Gruppen können Rückschlüsse auf den Wärmehaushalt des Mantels und die Temperaturänderung mit der Tiefe gezogen werden.

II. Atomistische Theorie der Wärme

Die Wärme kann durch drei Prozesse übertragen werden:

- 1) Leitung (Phononen, Elektronen, Exzitonen)
- 2) Strahlung
- 3) Konvektion

Bei Festkörpern geringer Ausdehnung kann die Konvektion meist vernachlässigt werden, nicht jedoch bei kosmischen Körpern.

II.1. Wärmeübergang durch Leitung

Die theoretischen Grundlagen der Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen sind ausgearbeitet. Für höhere Temperaturen — höher als die sogenannte Debye-Temperatur Θ — gelten aber vereinfachende Annahmen. Das Intervall mittlerer Temperaturen ist theoretisch am schwierigsten zu beschreiben. Die publizierten Theorien gelten nur mit starken Vereinfachungen des Leitungsmechanismus, und diese nur für ideale Substanzen.

Eine wichtige mechanische Größe des Kristalls ist die potentielle Energie V . In einem Material ist die Kristallstruktur dadurch gegeben, daß dann V minimal wird.

Bei thermischen Schwingungen sind die gegenseitigen Verschiebungen benachbarter Kerne klein gegen ihren Abstand. Man kann deshalb V nach Potenzen der Verschiebung aus der Gleichgewichtslage entwickeln, da V außerdem nur von den Koordinaten der Kerne abhängt. Glieder bis einschließlich dem quadratischen dieser Entwicklung liefern keinen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit. (Näherung durch harmonische Schwingungen).

Debye (1914) nahm an, daß eine Kopplung der Gitterschwingungen durch höhere Glieder der Entwicklung annähernd durch einen mittleren freien Weg l beschrieben werden kann.

Zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit benutzte Debye eine aus der kinetischen Gastheorie bekannte Formel:

Es ergibt sich so für die Wärmeleitfähigkeit :

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot c \cdot v \cdot l \quad (1)$$

c spezifische Wärme pro Volumeneinheit, v mittlere Schallgeschwindigkeit (im wesentlichen temperatur-unabhängig), l mittlere freie Weglänge. Diese Gleichung ist qualitativ in gutem Einklang mit vielen Meßergebnissen und wird zur Interpretation häufig verwendet.

Peierls (1929) gab die Quantentheorie der Wärmeleitung in Isolatoren. Bei den quantisierten Gitterschwingungen spricht man oft von Phononen, da sie teilchen-ähnliche Eigenschaften besitzen.

Auf Einzelheiten dieser Theorie kann hier nicht eingegangen werden, denn eine quantitative Untersuchung ist auch hier nicht möglich, sodaß nur der qualitative Verlauf der Wärmeleitung diskutiert werden kann. Im Bereich $T \gg \Theta$ und im Bereich $T \ll \Theta$ ist die Leitfähigkeit von der Temperatur abhängig, wie durch Gleichung (1) vorher gesagt wird. Diese wird deshalb zur Interpretation in vorliegender Arbeit herangezogen.

Eine ausführliche Behandlung der Theorie der Wärmeleitung ist z. B. bei Leibfried (1955) und Erdmann (1969) zu finden.

11.1.1 Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur

Die Debye'sche Gleichung (1) gestattet es, die Temperatur-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit qualitativ zu bestimmen. Die spezifische Wärme ist bei hoher Temperatur konstant. Die Schallgeschwindigkeit hängt ebenfalls nicht von der Temperatur ab (Erdmann, 1969). Es bleibt als Veränderliche die mittlere freie Weglänge der Phononen. Debye benutzte zur Beschreibung dieser Abhängigkeit folgendes Modell: Die Anharmonizitäten des Gitters rufen lokale Änderungen der Dichte hervor, die für die Gitterwellen eine Änderung des Brechungsindex im elastischen Medium bedeuten. Diese Änderungen der Dichte sind proportional zum Quadrat der Gitterschwingungs-Amplitude und damit proportional zur absoluten Temperatur. Bei hohen Temperaturen ist damit die Wärmeleitfähigkeit $\sim 1/T$. Bei tiefen Temperaturen ist die mittlere freie Weglänge so groß, daß sie nur durch die Abmessungen des Kristalls begrenzt wird, sie ist also konstant. Die spezifische Wärme nimmt bei tiefen Temperaturen wie $T^3 \rightarrow 0$ ab, ebenfalls damit die Wärmeleitfähigkeit.

Der qualitative Verlauf der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur nach der Theorie von Peierls ergibt sich nach einer Aufstellung von Leibfried (1955) folgendermaßen:

1. Hohe Temperaturen ($T \gg \Theta$) $\lambda \sim 1/T$
2. Tiefe Temperaturen ($T \ll \Theta$) $\lambda \sim \exp\left(\frac{\Theta}{T}\right)$
3. Sehr tiefe Temperaturen $\lambda \sim T^3$ (Θ : Debye-Temperatur).

Die Wärmeleitfähigkeit ist somit bei nicht zu tiefen Temperaturen proportional einer Exponentialfunktion, während ihre Variation bei hohen und sehr tiefen Temperaturen mit der Debye'schen Theorie beschrieben werden kann. Die $1/T$ -Abhängigkeit bei hohen Temperaturen folgt auch aus

anderen Theorien, u.a. von Herring (1954), Leibfried (1955). Auch experimentell ist das $1/T$ -Gesetz gesichert. Darauf soll in einem späteren Abschnitt zurückgekommen werden.

Bei Betrachtungen der anharmonischen Schwingungen einer linearen Kette erhielten Dugdale et al. (1955) für die mittlere freie Weglänge l der Schwingungen eines Gitters den Ausdruck:

$$l \sim \frac{A_0}{\alpha \gamma T} \quad (4)$$

In (1) eingesetzt:
$$\lambda \sim \frac{c \cdot A_0 \cdot v}{3 \cdot \alpha \cdot \gamma \cdot T} \quad (5)$$

A_0 Gitterkonstante, α thermischer Ausdehnungskoeffizient, γ Grüneisen-Parameter. Diese Gleichung kann herangezogen werden, die Druck-Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen.

II.1.2 Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Druck

Ausgehend von der Debye-Gleichung (1) wird die Druckabhängigkeit von λ vor allem durch die Änderung der Schallgeschwindigkeit beeinflusst.

Nach einem Vorschlag von Lawson (1957) läßt sich Gleichung (5) von Abschnitt II.1.1 unter Benutzung der Gleichung für den Grüneisen-Parameter $\gamma = \frac{\alpha}{c \cdot \kappa}$ (6) (κ Kompressibilität) in folgender Weise schreiben:

$$\lambda \sim \frac{A_0 \cdot v}{3 \gamma^2 \cdot \kappa \cdot T} \quad (7)$$

Diese Gleichung kann benutzt werden, um die Druckabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit zu berechnen, wenn man annimmt, daß der Grüneisen-Parameter γ druck-unabhängig ist. Lawson (1957) berechnete die Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Natriumchlorid mit dem Druck unter Benutzung der Daten über die Änderung der Kompressibilität von Bridgman (1940) nach einer Beziehung ähnlich Gleichung (7).

Von den Arbeiten, die sich mit der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Druck beschäftigen, sei noch Mooney et al. (1969) erwähnt. In dieser Arbeit wurde eine von Klemens (1958) für fehlerstellenfreie Kristalle angegebene Beziehung für die thermische Leitfähigkeit verwendet, um eine Druckabhängigkeit zu berechnen.

II.1.3 Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Zusammensetzung

Nicht nur die Temperatur, auch Geometriefehler können die mittlere freie Weglänge beeinflussen.

Bei tiefen Temperaturen wird z.B. die mittlere freie Weglänge durch die Kristallgrenzen gegeben.

Allgemein ist nun bei jeder Störung der Kristallsymmetrie ein Einfluß auf die mittlere freie Weglänge zu erwarten. Dazu gehört z. B. die Verteilung verschiedener Isotope in natürlichen chemischen Elementen, chemische Verunreinigungen, Gitterfehler und amorphe Strukturen (Kittel, 1988).

Wie im Abschnitt 11.1 ausgeführt, wird die Wärmeleitung durch Kopplung der Wellen im elastischen Kristallverband verursacht. Damit beeinflussen Änderungen der Bindungen im Kristall auch die Wärmeleitfähigkeit; dies wird in der Debye-Gleichung (1) durch die Änderung der mittleren Schallgeschwindigkeit berücksichtigt.

Empirisch erhielt Horai (1971) aus Messungen der thermischen Leitfähigkeit von 166 Mineralen eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dichte für konstantes mittleres Atomgewicht und bestätigte die schon früher diskutierte lineare Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der seismischen Wellen.

In der Theorie der Gitterdynamik kann die Debye-Temperatur Θ als Funktion der Eigenschaften des elastischen Kristalls dargestellt werden:

$$\Theta = 251,45 \cdot \left(\frac{\rho}{M} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot v \quad (8)$$

(Horai et al., 1970)

ρ Dichte, M mittleres Atomgewicht, v mittlere Schallgeschwindigkeit. Da also sowohl die Wärmeleitfähigkeit λ als auch die Debye-Temperatur Θ von der Schallgeschwindigkeit abhängen, besteht eine Beziehung zwischen Θ und λ .

Horai et al. (1970) fanden empirisch eine solche Beziehung aus Messungen der Leitfähigkeit von sechzehn Silikaten.

11.2 Wärmeübergang durch Strahlung

Nach Abschnitt 11.1.1 sollte die Leitfähigkeit proportional zu $1/T$ sein. Bei höheren Temperaturen zeigt sich jedoch eine Abweichung von diesem Gesetz. Eine Ursache ist der bei hohen Temperaturen einsetzende Wärmeübergang durch Strahlung. Es ist nicht möglich, den Effekt der Strahlung von dem der Leitung exakt zu trennen. Außerdem hängt der Wärmeübergang durch Strahlung nicht nur von den physikalischen Eigenschaften, sondern auch von Größe und Form des Körpers ab. (Lee et al., 1960).

Der Anteil der Wärmeübertragung durch Strahlung im Festkörper ist besonders bei höheren Temperaturen nicht vernachlässigbar. Während die Gesetze der Strahlung zwischen zwei Oberflächen, die durch ein nichtabsorbierendes Medium getrennt sind, gut ausgearbeitet sind, ist der Strahlungsübergang im Festkörper komplizierter, da die Strahlung im Medium emittiert, absorbiert und erneut aus-

gestrahlt wird, anstatt nur zwischen den Oberflächen ausgetauscht zu werden.

Der Anteil der Wärmeübertragung durch Strahlung λ_s läßt sich aus Gleichung (1) bestimmen, wenn anstatt der für Phononen geltenden Größen die für Photonen eingesetzt werden.

Er ergibt sich auch aus einer Ableitung von Clark (1957):

$$\lambda_s = \frac{16 \cdot T^3 \cdot n^2 \cdot \epsilon}{3e} \quad \text{cal (cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad)}^{-1} \quad (2)$$

n Refraktionsindex, ϵ Absorptionskoeffizient, e Stefan-Boltzmann-Konstante.

Die Gleichung (2) ist eine Vereinfachung, da der Absorptions-Koeffizient ϵ von der Temperatur, dem Druck und der Frequenz der Strahlung abhängt. Clark (1957) benutzte (2) zur Interpretation des Wärmeübergangs durch Strahlung im Erdinnern. Er setzte für den Refraktionsindex n von (Fe, Mg) Silikaten den Wert 1,7 ein und erhielt so aus (2)

$$\lambda_s \approx \frac{22 \cdot 10^{-12}}{\epsilon} T^3 \quad \text{cal (cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad)}^{-1} \quad (3)$$

Kennt man nun den Absorptionskoeffizient ϵ und seine Abhängigkeit von Druck und Temperatur, so kann der Anteil der Strahlung im Erdinnern bestimmt werden.

II.3 Wärmeleitung durch Exzitonen

Man bezeichnet als Exziton einen Anregungszustand im Kristallgitter, den man sich als Kombination eines Elektrons mit einem Loch (nach der Vorstellung des Bändermodells) denken kann. Dieses System kann sich unter Umständen im Kristall bewegen und thermische Energie übertragen. Damit würde zusätzlich zum Phononen – und Photonenanteil der thermischen Leitfähigkeit ein Exzitonanteil zu berücksichtigen sein. –

Kingery (1954) bestimmte die Wärmeleitfähigkeit von Forsterit im Bereich 100 – 1200° C. Nach Ansicht von Lubimova (1968) nimmt die thermische Leitfähigkeit bei diesen Messungen langsamer ab, als es nach dem 1/T-Gesetz (Abschnitt II.1.1) sein sollte, wobei der Wärmeübergang durch Strahlung dieses Verhalten nicht vollständig erklärt. Lubimova schlägt deshalb vor, den Einfluß eines Exzitonanteils in Betracht zu ziehen, der mit zunehmender Tiefe größer wird. Dieser Anteil ist dann bei der Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit im Erdinnern zu berücksichtigen.

III. Kontinuumstheorie der Wärme

Bei den Messungen werden makroskopische Proben verwendet, deshalb sind die Ergebnisse mit der Kontinuums-Theorie zu interpretieren.

Die Verteilung der Gitterschwingungen wird durch die Boltzmann-Gleichung der statistischen Mechanik beschrieben.

Aus dieser Gleichung können die beiden wichtigen Gleichungen der Wärmeübertragung (Fourier-Gleichung, Diffusionsgleichung) abgeleitet werden (z. B. Erdmann, 1969).

Die Fourier'sche Beziehung für den Wärmestrom lautet:

$$Q = - \lambda \operatorname{grad} T \quad (9)$$

Q Wärmestrom ($\text{cal cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$)

λ Wärmeleitfähigkeit $\text{cal (cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad})^{-1}$

Die Diffusionsgleichung lautet:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \operatorname{div} \operatorname{grad} T = 0 \quad (10)''$$

ρ Dichte; c spezifische Wärme.

Beide Gleichungen beziehen sich auf homogen-isotrope Körper. Gleichung (10) ist die theoretische Grundlage für die Experimente, die in dieser Arbeit beschrieben werden. Sie kann noch etwas umgestellt werden:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = D \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad (11)$$

Die Größe $D = \frac{\lambda}{\rho \cdot c}$ (11') bezeichnet man als Temperatur-Leitfähigkeit (engl. diffusivity).

Diese Größe kann direkt aus (11) bestimmt werden. Während λ das Wärmeleitvermögen eines Körpers beschreibt, ist D mit der Schnelligkeit, mit der ein Temperatenausgleich erfolgt, verknüpft.

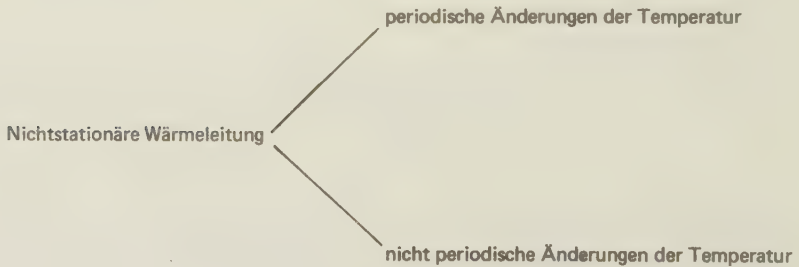
Über die Debye'sche Gleichung (1) läßt sich D in folgender Weise schreiben:

$$D = \frac{1}{3} \cdot l \cdot v \quad (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}) \quad (12)$$

Mit dieser Gleichung lassen sich Meßergebnisse bei hohem Druck und hoher Temperatur ebenso interpretieren wie bei der Wärmeleitfähigkeit.

Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Temperatur-Leitfähigkeit von Festkörpern können in drei Gruppen unterteilt werden:

Stationäre Wärmeleitung



III.1 Stationäre Wärmeleitung

Die stationäre Wärmeleitung kann durch die Fourier'sche Gleichung der Wärmeübertragung beschrieben werden.

$$Q = -\lambda \text{ grad } T \quad (9)$$

Aus dieser Gleichung kann λ bestimmt werden. Dazu muß der Wärmefluß Q und der Temperaturgradient bekannt sein. Außerdem muß durch geeignete Maßnahmen dafür gesorgt werden, daß keine Wärme an die Umgebung verloren geht. Vor allem aus diesem Grund ist die Bestimmung von λ aus (9) meist schwierig und es ist unmittelbar einzusehen, daß die Schwierigkeiten noch an-

steigen, wenn sich die Probe in einer meist kleinen Hochdruck-Kammer befindet und der die Probe umgebende Drucküberträger für eine ungewollte Wärmeableitung sorgt.

Bei nicht-stationärer Wärmeleitung spielt die Wärmeableitung keine so große Rolle, dafür kann aber nicht direkt λ , sondern nur die mit dieser verbundene Größe D bestimmt werden. Diese ist die Stoffkonstante bei nicht-stationärer Wärmeleitung.

III.2 Nichtstationäre Wärmeleitung

Wenn die Temperaturverteilung von der Zeit abhängt, so liegt nicht-stationäre Wärmeleitung vor. Diese läßt sich durch die Diffusionsgleichung beschreiben:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (11)$$

Zu dieser Gleichung treten noch Rand- und Anfangsbedingungen. Sind im Körper Wärme-Quellen oder -Senken, so kann das in der Gleichung selbst durch einen Faktor berücksichtigt werden.

Die Differentialgleichung (11) gilt ganz allgemein. Da die zugehörigen Randbedingungen an den jeweiligen Versuch angepaßt werden können, hat der Experimentator freie Hand. Es gibt somit viele Möglichkeiten, die Temperatur-Leitfähigkeit zu bestimmen. Da Wärmeverluste in der Gleichung berücksichtigt werden können, werden die Experimente deshalb einfacher, im Gegensatz zu Methoden, die auf stationärer Wärmeleitung beruhen.

Für die vorliegenden Messungen wurde aus den beiden Gruppen der nicht-stationären Wärmeleitung je eine Methode ausgewählt, die zunächst prinzipiell besprochen werden sollen.

III.2.1 Periodische Temperaturänderungen

Bei dieser Methode wird die thermische Energie der Probe mit einer bestimmten Frequenz moduliert. Wenn man von einem Einschalteffekt absieht, ändert sich dadurch in der Probe die Temperatur mit derselben Frequenz und die Temperatur-Leitfähigkeit kann aus Amplituden- bzw. Phasenbeziehungen der Temperatur an bestimmten Punkten der Probe ermittelt werden.

Der erste, der periodische Änderungen der Temperatur benutzte, war Angström (1861): „Nimmt man einen Metallstab von hinreichender Länge, so daß man bei Bestimmung des Gesetzes der Wärme- fortpflanzung in demselben nicht auf dessen Endflächen zu sehen braucht, und erhitzt oder erkaltet ihn während bestimmter Zwischenzeiten, so müssen die periodischen Temperaturänderungen desselben sich längs dem ganzen Stabe fortpflanzen, und dabei müssen infolge der Strahlung aus der Oberfläche

nicht bloß die Amplituden abnehmen, sondern auch die Maxima und Minima später im größeren Abstand von den Erhitzungspunkten eintreten.“

Diese Methode ist, in mehr oder weniger abgewandelter Form, sehr viel verwendet worden und wurde, vor allem in den letzten Jahrzehnten, verfeinert. Sie wurde auch — in etwas anderer Form — bei dieser Arbeit benutzt und soll deshalb ausführlicher besprochen werden.

III.2.1.1 Die Angström-Methode

In ihrer ursprünglichen Form und auch bei den meisten Versionen für Messungen bei hoher Temperatur ist sie für Anwendung bei hohen Drucken nicht geeignet. Jedoch soll die Lösung der Differentialgleichung zuerst für Randbedingungen angegeben werden, wie sie bei den hier beschriebenen Experimenten nicht gegeben sind, um das Prinzip der Methode deutlicher zu machen.

Es soll deshalb ein langer, dünner Stab aus beliebigem, aber homogen-isotropem Material betrachtet werden. An einer Stirnfläche ändere sich in sehr dünner Schicht die Temperatur sinusförmig. Die erzeugte Welle wandert durch den Stab und kann nun an zwei Punkten bezüglich Amplitude und Phase ermittelt werden (Abb. 1).

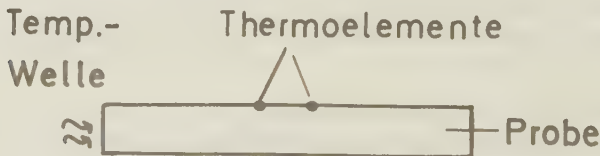


Abb. 1: Angström-Methode

Die Temperatur-Sensoren sind üblicherweise Thermoelemente. Da der Stab dünn sein soll, kann die Wärmeleitungsgleichung für eine Dimension geschrieben werden:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (13)$$

Die Anfangs-Bedingung lautet: $T(0, t) = A \cos \omega t$

Die Randbedingung lautet: $T(\infty, t) = 0$

Die Lösung der Gleichung bei diesen Anfangsbedingungen erhält man z. B. durch Anwendung der Laplace-Transformation. Dabei ergibt sich aus der ursprünglichen partiellen Differentialgleichung eine gewöhnliche Differentialgleichung, die in der üblichen Weise gelöst werden kann. Diese Lösung wird durch eine inverse Transformation in die endgültige Lösung übergeführt. Es stehen Tabellen zur Verfügung, in denen für viele analytische Ausdrücke diese Transformation bereits ausgeführt ist (z. B. Doetsch, 1961). Auf diese Weise ergibt sich für die Angström-Methode folgende Lösung:

$$T(x, t) = A \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} x\right) \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} x\right) \quad (14)$$

A Konstante, ω Kreisfrequenz der anregenden Schwingung, D Temperatur-Leitfähigkeit, x Entfernung von der Wärmequelle.

Das ist die Gleichung einer gedämpften Welle. Die Amplitude nimmt wie $\exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2D}} x\right)$ ab; d. h., für zunehmendes x bzw. höhere Frequenz f der anregenden Schwingung wird die Amplitude sehr stark gedämpft.

Wegen $\lambda = \left(\frac{4fD}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$ ist z. B. in einer Entfernung $x = \lambda$ die Amplitude bereits um einen Faktor $e^{-2\pi} \approx 0,0019$ kleiner geworden.

Aus dem Ausdruck $\cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}} x\right)$ erkennt man eine mit x zunehmende Phase: $x \left(\frac{\omega}{2D}\right)^{\frac{1}{2}}$. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Temperatur-Welle ausbreitet, ist $v = (2D\omega)^{\frac{1}{2}}$.

Man kann nun D entweder durch Messung der Geschwindigkeit oder der Dämpfung der Welle bzw. der Phase messen. Angström stellte in seinem Versuch noch laterale Wärmeverluste in Rechnung. Dadurch ändert sich sowohl die Dämpfung, als auch die Phase. Wegen der neuen Unbekannten genügt eine Messung entweder der Dämpfung oder der Phase nicht, sondern man benötigt zwei Messungen, um D bestimmen zu können.

Es können hier verschiedene Wege eingeschlagen werden, z. B. kann bei einer Frequenz an zwei verschiedenen Punkten der Probe gemessen werden oder an einem Punkt bei verschiedener Frequenz.

Starr (1937) bestimmte mit der Angström-Methode die Temperatur-Leitfähigkeit von Ni bei Zimmertemperatur. Abeles et al. (1959) ermittelten die Temperatur-Leitfähigkeit von Fe und Ge im Temperatur-Intervall von 30 – 800° C (Ge) und 30 – 1025° C (Fe). Green et al. (1960) bestimmten D von Wismuttellurid von Zimmertemperatur bis 180° C. Sidles et al. (1960) verwendeten die Angström-Methode für Metalle und Legierungen im Bereich 320 – 1270° K. Anger et al. (1961) verwendeten eine Abwandlung der Angström-Methode zur Bestimmung von D einer festen Lösung von $Mg_2Sn_xGe_{1-x}$ in Abhängigkeit von x. Kanamori et al. (1968) bestimmten die Temperatur-Leitfähigkeit gesteinsbildender Minerale, u.a. von Olivin, Periklas, Granat und Feldspat im Temperatur-Bereich 300 – 1100° K.

Chafik et al. (1969) benutzten einen sinusförmig modulierten Lichtstrahl hoher Energie, damit wurde nach der Angström-Methode die Temperatur-Leitfähigkeit von Tantal im Bereich $1670 - 2100^{\circ}\text{C}$ gemessen. Aus Messungen der Phasendifferenz der Temperatur-Wellen an der Vorder- bzw. Rückseite der Probe, wobei die Wellen durch einen modulierten Elektronenstrahl erzeugt wurden, bestimmte Wheeler (1969) die Temperatur-Leitfähigkeit von Eisen im Intervall $280 - 1100^{\circ}\text{C}$. Nach einem sehr ähnlichen Verfahren untersuchten Schmidt et al. (1969) die Temperatur-Leitfähigkeit von Wolfram zwischen 850 und 2550°C . DeSmet (1969) bestimmte die Temperatur-Leitfähigkeit feuerfesten Materials im Bereich $550 - 1450^{\circ}\text{C}$.

Eine größere Auswahl von Arbeiten, die die Angström-Methode benutzten, ist bei Sidles et al. (1969) zu finden.

Bei den meisten Varianten der Angström-Methode wird davon ausgegangen, daß der Wärmefluß nur von einer Koordinate abhängt. Die Probenoberfläche wird deswegen entweder nur von schlecht-leitendem Gas oder, besser, von Vakuum begrenzt.

Bei Hochdruck-Experimenten leitet das die Probe umgebende Druck-Übertragungs-Mittel aber in jedem Falle so gut, daß ein Wärmefluß entlang der Achse beträchtlich gestört wird. Um den Einfluß der lateralen Verluste bei zylindrischen Proben auszuschalten, ist es deshalb naheliegend, die Anordnung zylindersymmetrisch auszuführen. Das wurde in vorliegender Arbeit gemacht und soll deshalb im nächsten Abschnitt näher beschrieben werden.

III.2.1.2 Zylinder-Symmetrie

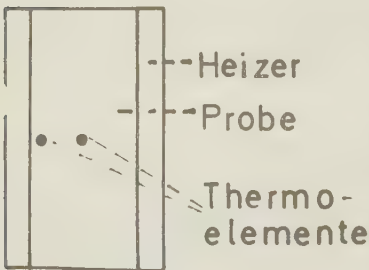


Abb. 2: Probenanordnung bei Zylindersymmetrie

Abb. 2 zeigt schematisch die Anordnung der Probe bei Zylinder-Symmetrie, wie sie für Hochdruck-Versuche anwendbar ist. Durch eine geeignete Heiz-Vorrichtung wird im Mantel des Proben-Zylinders eine Temperaturwelle erzeugt, die sich radial zum Probenzentrum hin bewegt und längs ihres Weges bezüglich Amplitude und Phase durch zwei Thermoelemente kontrolliert wird. Dabei befindet sich ein Element im Zentrum, das zweite an der Peripherie der Probe. Beide Thermoelemente sind in einer Ebene senkrecht zur z-Achse. Im Gegensatz zu axialen Temperaturwellen ändern sich nun Amplitude und Phase der Welle nicht entlang der Achse, sondern entlang des Zylinder-Radius. Laterale Wärmeverluste des Probenzylinders haben nun keinen Einfluß auf die Variation der Temperatur-Welle in Raum und Zeit,

sondern beeinflussen nur die Amplitude. Der Probenzylinder kann also ohne weiteres von einem Medium umgeben sein, das ähnliche Wärmeleitfähigkeit wie die Probe selbst hat. Der Einfluß der

Stirnfläche des Zylinders kann vernachlässigt werden, wenn die Länge des Zylinders mindestens dreimal so groß ist wie der Durchmesser (Filippov, 1964). Die Temperaturwelle kann auch in der Zylindermitte erzeugt werden und schreitet dann radial zur Peripherie hin fort. Hier wurde umgekehrt verfahren, da die Lösung der Wärmeleitungs-Gleichung eine etwas einfachere Form hat und der experimentelle Aufbau leichter zu handhaben ist. Die Lösung der Differentialgleichung bei vorliegenden Randbedingungen soll nun gebracht werden.

Bei axialsymmetrischer, von z unabhängiger Temperatur-Verteilung in einem unendlich langen Zylinder lautet die Gleichung der Wärmeleitung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (15)$$

Die Randbedingung ist: $T(R, t) = A e^{-i\omega t}$

Außerdem muß gefordert werden, daß die Lösung endlich bleibt für $r \rightarrow 0$.

Durch Laplace-Transformation läßt sich die Differentialgleichung in die modifizierte Bessel-Gleichung überführen, deren Lösung bekannt ist. Durch Rücktransformation dieser Lösung erhält man die vollständige Lösung unter Berücksichtigung des Einschwingvorgangs. Da dieser den Term e^{-t} enthält, kann er bei der Messung ohne nennenswerten Fehler vernachlässigt werden, wenn erst gemessen wird, sobald der Einschwingvorgang abgeklungen ist.

Es soll deshalb hier ein Lösungsweg beschrieben werden, wie er z. B. bei Weyrich (1937) zu finden ist. Hier ist der Einschwingvorgang nicht berücksichtigt und der Lösungsweg somit einfacher.

Es wird der Ansatz von Bernouilli gemacht:

$$T(r, t) = U(r) V(t)$$

$$V(t) \text{ wird periodisch angenommen: } V(t) = e^{-i\omega t} \Rightarrow T = U(r) e^{-i\omega t}$$

Das wird in die Differentialgleichung eingesetzt: $\Rightarrow$

$$\frac{d^2 U}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} + K^2 U = 0 \quad K^2 = \frac{i\omega}{D}$$

Dies ist die Bessel-Gleichung, deren Lösung lautet:

$$U(r) = C_0 J_0 \left(\sqrt{\frac{i\omega}{D}} r \right) + C_1 Y_0 \left(\sqrt{\frac{i\omega}{D}} r \right) \quad (16)$$

C_0, C_1 Konstanten, $J_0 \left(\sqrt{\frac{i\omega}{D}} r \right), Y_0 \left(\sqrt{\frac{i\omega}{D}} r \right)$ sind die Besselschen Funktionen erster Art nullter Ordnung bzw. zweiter Art nullter Ordnung. Sie sind z. B. bei Jahnke-Emde (1960) tabelliert.

$$\text{Somit: } T(r, t) = \left(C_0 J_0 \left(\sqrt{\frac{i\omega}{D}} r \right) + C_1 Y_0 \left(\sqrt{\frac{i\omega}{D}} r \right) \right) e^{-i\omega t}$$

Da T endlich sein muß für $r \rightarrow 0 \Rightarrow C_1 = 0$

Für $r = R$ gilt: $T(R, t) = Ae^{-i\omega t} \Rightarrow$

$$C_0 = \frac{A}{J_0(\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} R)} \Rightarrow T(r, t) = \frac{Ae^{-i\omega t} J_0(\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} r)}{J_0(\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} R)} \quad (17)$$

Um den Realteil dieses Ausdrucks zu bekommen, werden die Kelvinschen Funktionen eingeführt, für die allgemein gilt:

$$J_n(x \sqrt{i}) = (-1)^n (\text{ber}_n(x) - i \text{bei}_n(x))$$

(x reell, > 0)

Im vorliegenden Fall:

$$J_0(\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} r) = \text{ber}(\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} r) - i \text{bei}(\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} r)$$

$$J_0(\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} R) = \text{ber}(\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} R) - i \text{bei}(\sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} R)$$

Damit ist

$$T(r, t) = \frac{Ae^{-i\omega t} (\text{ber} x - i \text{bei} x)}{\text{ber} q - i \text{bei} q} \Rightarrow \quad (18)$$

(mit $x = \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} r$; $q = \sqrt{\frac{\omega}{\alpha}} R$)

$$\text{Re}(T(r, t)) = A \left(\frac{\text{ber} x \text{ber} q + \text{bei} x \text{bei} q}{\text{ber}^2 q + \text{bei}^2 q} \cos \omega t + \frac{\text{ber} x \text{bei} q - \text{bei} x \text{ber} q}{\text{ber}^2 q + \text{bei}^2 q} \sin \omega t \right) \quad (19)$$

Es interessieren jetzt vor allem die Temperaturen an der Peripherie und im Zentrum. Durch Einsetzen folgt:

$$T(R, t) = A \cdot \cos \omega t \quad (20)$$

Dieses Ergebnis steckt schon im Ansatz, da $\text{Re}(Ae^{-i\omega t}) = A \cdot \cos \omega t$ ist.

$$T(0, t) = A \left(\frac{\text{ber} q \cos \omega t + \text{bei} q \sin \omega t}{\text{ber}^2 q + \text{bei}^2 q} \right) \quad (21)$$

Leitet man jetzt (21) nach der Zeit ab und setzt die Ableitung Null, so erhält man die Zeit der aufeinanderfolgenden Maxima und Minima und damit auch direkt einen Ausdruck für die Phasen der Aufzeichnung des inneren Elements gegenüber dem Element an der Probenperipherie:

$$\tan \omega t_{\max} = \frac{\operatorname{bei} q}{\operatorname{ber} q}$$

Mit $\Theta_1 = \omega t_{\max}$ gilt

$$\Theta_1 = \arctan \frac{\operatorname{bei} q}{\operatorname{ber} q} = \arctan \frac{\operatorname{bei} \sqrt{\frac{\omega}{2}} R}{\operatorname{ber} \sqrt{\frac{\omega}{2}} R} \quad (22)$$

Die Phase Θ_1 wird beim Versuch bestimmt. Mit Hilfe von Funktionentafeln (z. B. Jahnke-Emde, MacLachlan) kann q und damit D bestimmt werden.

Durch Umformung mit Hilfe von Additionstheoremen der Trigonometrie und einer etwas anderen Schreibweise für J_0 ($\times \sqrt{i}$) (Darstellung durch Betrag und Phase) erhält man aus (21)

$$T(0, t) = \frac{A \cos(\omega t - \Theta_1)}{\sqrt{\operatorname{ber}^2 q + \operatorname{bei}^2 q}} \quad (23)$$

Durch Vergleich mit (20) sieht man, daß die Temperatur im Zentrum um den Winkel $\Theta_1 = \arctan \frac{\operatorname{bei} q}{\operatorname{ber} q}$ phasenverschoben ist, wie auch schon aus (22) folgt. Weiterhin erkennt man eine Amplitudendämpfung der Aufzeichnung des inneren Elements, gegeben durch den Faktor $(\operatorname{ber}^2 q + \operatorname{bei}^2 q)^{-\frac{1}{2}}$. (24)

Die Amplitudendämpfung kann beim Experiment gemessen werden. Über die Darstellung der Bessel-Funktionen in der polaren Form kann q über (24) mit Hilfe von Funktionentafeln bestimmt werden. Damit ist dann auch die Temperatur-Leitfähigkeit D bekannt.

III.3 Nicht-periodische (impulsförmige) Temperaturänderungen

Messungen zur Bestimmung der Temperatur-Leitfähigkeit durch impulsförmige Temperaturänderungen sind in gewissem Sinn konträr zur Wellenmethode: Bei dieser wird erwartet, bis der Einschalteffekt abgeklungen ist und sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. Bei Impulsmethoden wird sofort gemessen, also bevor wieder Gleichgewicht herrscht.

Durch eine geeignete Heizvorrichtung (Blitzlampe, trägheitsarmer Heizer) wird, meist an einem Probenende, ein kurzzeitiger Wärmeimpuls erzeugt. Die Temperatur-Variation in der Probe an bestimmten Punkten als Funktion der Zeit nach dem Impuls wird aufgezeichnet und daraus D berechnet. Verwendung fand diese Methode bisher bei Raumtemperatur und hohen Temperaturen, nicht aber, soweit dem Autor bekannt, bei hohen Drucken.

Woisard (1961) bestimmte D von verschiedenen dünnen Stahlstäben bei Raumtemperatur unter Verwendung eines Siliziumkarbid-Heizers. Parker et al. (1961) erzeugten als erste einen kurzen Wärmeimpuls durch Verwendung eines Lichtblitzes. Sie bestimmten D verschiedener Metalle bei 22° C und 135° C. Rudkin et al. (1962) benutzten ebenfalls Lichtblitze und bestimmten D verschiedener Metalle bis zu 1800° C. Kelemen (1964) verwendete ein Nickelplättchen als Heizer und bestimmte damit die Temperatur-Leitzahl und Wärmeübergangszahl verschiedener Metalle bei Raumtemperatur. Harmathy (1964) untersuchte die Temperatur-Leitfähigkeit von Proben feuerfesten Materials. Die Ausdehnung der Probe wurde halb unendlich angenommen, der Impuls wurde durch plötzliches Anblasen der Stirnfläche mit Preßluft erzeugt. Gobrecht et al. (1970) bestimmten u. a. die Temperatur-Leitfähigkeit eines Saphirs im Bereich 20° K bis 300° K durch Verwendung einer Blitzlampe.

Hier wurde nun versucht, durch Impuls-förmige Heizung die Temperaturleitzahl bei hohen Drucken und auch hohen Temperaturen zu bestimmen, da Impulsmethoden i. a. sehr einfache und schnelle Bestimmungen der Temperatur-Leitfähigkeit gestatten. Um auch den Aufwand an Mathematik klein zu halten, sollte bei der quantitativen Behandlung von einem homogen-isotropen, unendlich ausgedehnten Körper ausgegangen werden, in dem zu einem Zeitpunkt $t = 0$ ein sehr kurzer Wärmeimpuls erzeugt wird, der durch eine δ -Funktion beschrieben werden kann. Dies erfordert einen möglichst trägheitsfreien Heizer angenähert punktförmiger Gestalt, dessen Zuleitungen nur als kleine Störung in das Bild der isotropen Probe eingehen. Die Abmessungen der Probe mußten so groß gewählt werden, daß Störungen durch den Probenrand erst nach der Messung das Thermoelement erreichen konnten. Das erforderte auf der anderen Seite einen nicht zu großen Abstand zwischen Heizer und Temperatur-Meßgerät, damit die Messung schnell erfolgen konnte.

Die Temperatur im Punkte r eines homogen-isotropen, unendlich ausgedehnten Körpers, bei dem im Punkte $r = 0$ zur Zeit $t = 0$ ein momentaner Wärmeimpuls der Größe $Q \cdot \delta \cdot c$ erzeugt wird, ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung der Wärmeleitung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad (11)$$

zu

$$T(r, t) = \frac{Q}{2(\pi Dt)^{\frac{3}{2}}} \cdot e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (25)$$

(Carslaw et al., 1959)

3 Dichte, c spez. Wärme, Q Stärke der Wärmequelle. Für $t \rightarrow 0$ geht der obige Ausdruck für alle $r \rightarrow 0$, mit Ausnahme von $r \rightarrow 0$, wo $T \rightarrow \infty$

Man kann nun nach dem Maximum der Temperatur für ein bestimmtes r fragen. Dazu muß der Ausdruck (25) nach der Zeit differenziert und Null gesetzt werden. Durch einfache Rechnung ergibt sich:

$$t_{\max} = \frac{r^2}{6D} \quad (26)$$

$t_{\max}$ ist die Zeit, die verstreicht, bis im Abstand r von der Quelle die maximale Temperaturerhöhung erfolgt. Es muß in diesem Falle nicht über die zweite Ableitung nachgeprüft werden, ob tatsächlich ein Maximum vorliegt, da es bei einem Ausgleichsvorgang kein Minimum gibt – mithin also nur ein Extremum existiert. Aus (26) folgt:

$$D = \frac{r^2}{6t_{\max}} \quad (27)$$

Der Abstand Impulsquelle/Thermoelement wurde so gewählt, daß eine Kugel (Mittelpunkt: Wärmequelle, Radius: Abstand Heizer-Thermoelement) die seitliche Oberfläche der zylindrischen Probe höchstens berührte. Dadurch wird verhindert, daß Randbedingungen, die in der Lösung nicht berücksichtigt sind, $t_{\max}$ beeinflussen. Die Änderung des Abstandes vom Heizer zum Thermoelement bewirkt zwei gegenläufige Effekte: Je näher der Heizer dem Element ist, desto schärfer ist das Maximum der Temperatur ausgeprägt, desto ungenauer ist aber die Bestimmung der Entfernung. Bei steigender Entfernung ist es genau umgekehrt. Bei den meisten Proben wurde 4 mm als günstigste Distanz genommen, da auch die Abmessungen der Probenkammer und (im Falle von Silizium) das zur Verfügung stehende Probenmaterial eine obere Grenze der Probengröße setzten. Im Experiment konnte selbstverständlich eine punktförmige Wärmequelle nur angenähert realisiert werden. Die endliche Ausdehnung des Heizers bewirkte eine Retardierung von $t_{\max}$, was sich besonders bei kurzen Zeiten (hohe Temperatur-Leitfähigkeit) bemerkbar machte. Weiter kam hinzu, daß der Wärmeimpuls nicht die Nadelform einer δ -Funktion aufweisen konnte. Für eine gute Approximation der Lösung (25) genügt aber, wenn $\tau \ll t_{\max}$ (τ Impulsdauer). τ wurde mit einem Schnellschreiber (Oszillomink) zu $\approx 3 \cdot 10^{-3}$ sec bestimmt. Damit war τ bei allen durchgeführten Messungen $\ll t_{\max}$. Die Trägheit des Heizers blieb dabei außer Betracht.

Da der Abstand Heizer/Thermoelement das Ergebnis stark beeinflusst, wurde dieser, experimentell und durch Rechnung, kontrolliert.

Dies erfolgte durch vorsichtiges Anschleifen der Probe nach dem Versuch, wodurch der Abstand nachgemessen werden konnte. Der Rechnung lag folgende einfache Überlegung zugrunde:

Setzt man (26) in Gleichung (25) ein, so ergibt sich:

$$T(r, t_{\max}) = \frac{Q}{13,6 \cdot r^3} \quad (28)$$

Es sollen nun zwei aufeinander folgende Messungen betrachtet werden, wobei sich r um das Stück Δr geändert haben soll. Für das Verhältnis der beiden Temperaturen erhält man dann:

$$\frac{T(r - \Delta r, t_{\max})}{T(r, t_{\max})} = \frac{r^3}{(r - \Delta r)^3} \approx \frac{r}{r - 3\Delta r} \quad (29)$$

($\Delta r \ll r$)

Aus den Temperaturen und r läßt sich Δr berechnen. Voraussetzung ist, daß die Stärke Q der Wärmequelle sich nicht geändert hat.

IV Die verwendeten Proben

IV.1 Olivin

IV.1.1 Allgemeines

Olivine sind Mischkristalle von Forsterit (Mg_2SiO_4) und Fayalit (Fe_2SiO_4). Die Olivinstruktur wurde von Bragg et al. (1926) das erste Mal untersucht.

Die Struktur besteht aus individuellen Si—O—Tetraedern, verbunden durch Mg-Atome, deren jedes sechs Sauerstoffatome als nächste Nachbarn besitzt. Die Sauerstoffatome liegen in Ebenen parallel zur (100) Ebene und sind in angenähert hexagonal dichtester Packung angeordnet.

In der Olivinreihe wächst die Zellendimension mit zunehmender Ersetzung des kleineren Mg-Atoms durch das größere Fe-Atom.

Die Beziehung zwischen Dichte und chemischer Zusammensetzung in der Forsterit-Fayalit-Serie wurde von Bloss (1952) untersucht. Danach gilt die Beziehung

$$\rho(g) = -207,754 + 47,68521g + 5,25529g^2 \quad (30)$$

Dabei ist q ($\%$) der Mol%-Gehalt an Fe_2SiO_4 in Abhängigkeit von der Dichte ρ der Mitglieder der Serie $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$.

Diese Beziehung wurde verwendet, um die Dichte der hier verwendeten Olivin-Probe zu berechnen.

Aus Gleichung (26) ergibt sich für Forsterit eine Dichte von $3,217 \pm 0,005 \text{ gcm}^{-3}$ und für Fayalit $4,36 \pm 0,01 \text{ gcm}^{-3}$. Die Dichte, die man aus dem Zellenvolumen von synthetischem Forsterit und Fayalit erhält, ist $3,222 \text{ gcm}^{-3}$ bzw. $4,392 \text{ gcm}^{-3}$ (Yoder et al., 1957). Eine ausführliche Behandlung der Olivine ist bei Deer et al., 1965, zu finden.

IV.1.2 Herkunft und Chemismus

Der verwendete Olivin stammt vom Dreiser Weiher in der Eifel. Nach Frechen (1962) sind in den Olivinbomben noch Picotit und Chromdiopsid enthalten. Da sich die schwarzen Picotit- und die dunkelgrünen Chromdiopsid-Kriställchen gut vom hellgrünen Olivin unterscheiden, konnten sie vor dem Zerkleinern des Olivins aussortiert werden.

Die naßchemische Analyse des Olivins zeigt Tab. 1 (nach Schober, 1970).

Bestandteile	Gewichtsprozente
SiO_2	40,90
FeO	8,20
MgO	49,80
Al_2O_3	0,79
MnO	0,12
P_2O_5	0,10
Fe_2O_3	0,04
TiO_2	0,03
Forsterit	91,4 Mol%
Fayalit	8,6 Mol%

Tab. 1: Die naßchemische Analyse des Olivins vom Dreiser Weiher.

IV.1.3 Aufbereitung

Die Olivinkristalle wurden in einer Achatmühle zu Pulver zermahlen (Korngröße etwa $3 - 4 \mu$). Dieses Olivinpulver wurde bei Drucken von einigen kb zu zylindrischen Proben gepreßt und dann

bei definiertem Sauerstoffpartialdruck (Schober, 1970) 12 Stunden bei 1300° C gesintert. Der Probenzylinder war 21 mm lang, 7 mm Durchmesser für die Wellenmethode, und 15 mm lang, 10 mm Durchmesser für die Impulsmethode.

Die theoretische Dichte wurde über Formel (26) mit dem in Tab. 1 angegebenen Mol%-Gehalt Fayalit zu $3,32 \text{ gcm}^{-3}$ berechnet. Gemessen wurde die Dichte jeweils nach dem Versuch über den Auftrieb zu $3,19 \text{ gcm}^{-3}$. Die Porosität ergab sich somit zu 4 %.

IV.2 Natriumchlorid

IV.2.1 Allgemeines

Das Raumgitter von NaCl ist kubisch flächenzentriert, die Basis besteht aus einem Na-Atom und einem Cl-Atom. Die einfache Struktur ermöglicht theoretische Berechnungen.

Decker (1965) berechnete die Abhängigkeit der Gitterkonstante von NaCl von Druck und Temperatur, es stand damit eine Druckskala zur Verfügung, die von der Apparatur unabhängig ist.

Natriumchlorid wurde als Vergleichsmaterial gewählt, da schon Messungen der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Drucken (Bridgman, 1924) und Messungen der Temperatur-Leitfähigkeit bei hohen Drucken und Temperaturen vorliegen. (Fujisawa et al., 1968).

IV.2.2 Herkunft und Aufbereitung

Das verwendete NaCl lag als chemisch reines, nachgetrocknetes Pulver der Riedel-De Haen AG, Hannover, vor. Es wurde zu zylindrischen Proben gepreßt, deren Dichte 97 % der theoretischen Dichte ($2,16 \text{ gcm}^{-3}$) erreichte.

Es wurde nur für Impulsmessungen verwendet, die Länge des Probenzylinders war 15 mm, der Durchmesser 10 mm.

IV.3 Silizium

IV.3.1 Allgemeines

Silizium hat durch die Entwicklung der Halbleiter eine große Bedeutung erlangt. Das bringt es mit sich, daß sehr viele Daten seiner Eigenschaften zur Verfügung stehen und es als Einkristall mit relativ großen räumlichen Abmessungen erhältlich ist. Das Raumgitter des Silizium ist kubisch flächenzentriert (Diamantstruktur). Es wurde versucht, die Abhängigkeit der sehr hohen Temperatur-Leitfähigkeit des Si vom Druck nach der Impulsmethode zu bestimmen. Zusammen mit Olivin und

NaCl standen so drei Proben mit niedriger, mittlerer und hoher Temperatur-Leitfähigkeit zur Verfügung, um die Anwendbarkeit der Impulsmethode zu erproben.

IV.3.2 Herkunft und Aufbereitung

Die Probe stammt von einem aus der Schmelze gezogenen Einkristall. Dieser wurde zylindrisch geschliffen und mit je einer Zentralbohrung für das Thermoelement und den Heizer versehen. Orientierung: Die Stirnflächen des Zylinders liegen parallel zur (1,1,1) Ebene.

Das Material ist n-leitend, der spezifische Widerstand beträgt $310 \, \Omega \text{ cm}$, Probenlänge 15 mm, Probendurchmesser 10 mm. Die Probe wurde, nach Angabe fertig bearbeitet, von der Fa. Siemens zur Verfügung gestellt, zusammen mit dem Meßwert für den spez. elektrischen Widerstand.

V Druckeichung

Der Druck wird durch einen Festkörper auf die Probe übertragen und ist deshalb nicht exakt hydrostatisch. Außerdem müssen Reibungskräfte an der Grenze Probe/Probenkammer und Probenkammer/Druckstempel von der Preßkraft abgezogen werden. Es existieren daher Scherkräfte im Druckmedium. Wegen dieser Tatsachen berechnet man durch einfache Rechnung Kraft/Fläche nur einen groben Mittelwert des Drucks.

Es gibt eine Reihe von Festkörpern, die Phasenübergänge bei bestimmten Drücken zeigen. Diese Umwandlungen sind oft mit einer gleichzeitigen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft, die einfach bestimmt werden kann.

Bekannte Drucknormale sind Wismut, Thallium und Barium (für den Druckbereich von etwa 25 kb bis 77 kb).

Hier wurde Wismut verwendet. Dieses erfährt bei 25,5 kb eine Phasenumwandlung, die mit einer gut meßbaren Widerstandsabnahme verbunden ist. Wismut ist verhältnismäßig spröde und dünne Drähte lassen sich nur schwer herstellen. Bei der Verwendung dicker Drähte (Durchmesser $\approx 1 \text{ mm}$) wird, besonders bei langen Zuleitungen, wie sie bei Kolben-Zylinder-Apparaturen auftreten, die Widerstandsänderung beim Phasenübergang, bezogen auf den Gesamtwiderstand, zu klein. Es bietet sich daher an, den Spannungsabfall direkt am Wismut über ein empfindliches (hochohmiges) Instrument zu messen. Dazu wurde ein Bi-Draht (Länge 15 mm, Durchmesser 1 mm) in eine komplette Probenanordnung, wie sie bei der Impulsmethode verwendet wurde, eingeführt. Anstatt des Probenmaterials wurde Silberchlorid, bei gleichen Abmessungen, verwendet. Der AgCl-Zylinder erhielt eine durchgehende Axialbohrung, in der der Wismutdraht steckte. Über die beiden Stirnflächen wurde der Draht kontaktiert, die Zuführungen bestanden aus je zwei Kupferdrähten. Dadurch konnte mit zwei

Zuführungen ein konstanter Gleichstrom über die Probe geleitet werden, über die beiden anderen Drähte wurde dann der Spannungsabfall direkt an der Probe gemessen. Der Widerstand, an dem die Meßspannung abfällt, setzt sich aus dem Übergangswiderstand Cu/Bi und dem Widerstand des Wismut selbst zusammen. Die Übergangswiderstände können, wenn der Druck einige kb erreicht, vernachlässigt werden.

Zur Messung floß über einen Vorwiderstand ein Strom von ca. 1mA aus einer Quecksilber-Batterie über die Probe. Der Spannungsabfall wurde über ein Mikrovoltmeter (Knick, $170\mu\text{ V}$ Vollausschlag) gemessen, verstärkt und auf einen Kanal eines Zweikanalschreibers (Hewlett-Packard) gegeben. Die Gesamtverstärkung des Spannungsabfalls war $\approx 1,5 \cdot 10^3$.

Der zweite Kanal registrierte über einen Druckaufnehmer (Dehnungsmeßstreifen-Vollbrücke, Philips, Typ DG 17/K) den Nominaldruck. Die Speisespannung der Vollbrücke war 10 V Gleichspannung, sie wurde einem stabilisierten Netzgerät (Aucon, Typ 36 – 0,5) entnommen.

Durch diese Anordnung konnte der Nominaldruck und die Widerstandsänderung der Probe auf einem Meßblatt aufgezeichnet werden.

Damit ergab sich durch den Bi-Übergang ein Bezugspunkt für den Vergleich mit dem Nominaldruck (Preßkraft/Fläche des Druckstempels). Die unstetige Widerstands-Änderung des Bi-Drahtes (Literaturwert 25,5 kb) wurde bei (nomin.) 26 kb gemessen. Dieser Wert liegt relativ niedrig, da in der Literatur meist rund 10 % Preßkraftverlust bei 25 kb für Kolben-Zylinder-Apparaturen angegeben wird. Stempel und Kammer waren, wie bei allen Versuchen, mit einem Hochtemperatur-Festkörper-Schmierstoff (Klüber Lubrication) zur Verkleinerung der Reibung Stahl/Stahl versehen worden. Als direkter Drucküberträger auf den Wismutdraht diente Silberchlorid, das von allen Festkörpern den Druck am besten überträgt. Der niedrige Wert des Bi $\rightarrow$ H Übergangs wird so verständlich, außerdem muß bei Festkörper- Drucküberträgern immer mit einem Druck-Multiplikations-Effekt gerechnet werden (Nichols, 1969).

VI. Messung der Temperatur

Es müssen Temperaturen bis $\approx 1000^\circ\text{ K}$ gemessen werden. Die Meßstelle soll möglichst punktförmig und die Anzeige verzögerungsfrei sein. Diese Forderungen lassen sich nur durch Verwendung von Thermoelementen erfüllen. Von den im Handel befindlichen Kombinationen eignet sich besonders Nickel-Chromnickel. Die Thermospannungs-Änderung ist etwa gleich $40\mu\text{ V/Grad}$ und ist praktisch für Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur konstant. Es kann kurzzeitig bis über 1300° C verwendet werden.

Elemente aus Pt/Pt 10 % Rh besitzen zwar die höchste Genauigkeit aller Thermoelemente, die Thermospannung beträgt aber nur ca. $6\mu\text{ V/Grad}$, erfordert also sehr empfindliche Meßgeräte. In

dieser Arbeit wurden deshalb ausschließlich Elemente der Zusammensetzung Ni/CrNi bzw. Chromel/Alumel verwendet. Da der Schenkeldurchmesser 0,2 bzw. 0,1 mm betrug, spielte bei der Methode nach Angström die Trägheit keine Rolle, guter Kontakt zwischen Element und Probe vorausgesetzt. Bei den Messungen an Si nach der Impulsmethode muß wegen der hohen Änderung der Temperatur pro Zeit die Trägheit der Anzeige, zuerst also die Thermoelementträgheit, in Betracht gezogen werden. Ein Maß für die Ansprech-Empfindlichkeit eines Thermoelements ist die Zeitkonstante τ , die angibt, nach welcher Zeit die Thermospannung nach einem plötzlichen Anstieg der Temperatur auf den Wert $(1 - \frac{1}{e})$ des Endwertes angestiegen ist. Es gilt die Gleichung:

$$T = T_e (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (31)$$

T_e Endtemperatur

Für Impulsmessungen an Silizium wurden auch kommerzielle, trägheitsarme Elemente (Thermo-coax, Philips) verwendet. Nach Nelting et al. (1966) haben diese eine Zeitkonstante $\tau \approx 30 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$. Diese ist hinreichend klein, um auch bei Silizium-Proben eine Anzeige-Verzögerung vernachlässigen zu können. Problematisch ist hingegen der Übergangswiderstand Thermoelement/Probe. Dieser wird klein, wenn durch steigenden Druck Element und Probe zusammengepreßt werden. Mit aus diesem Grund wurden nur Messungen bei Drucken $\geq 4 \text{ kb}$ ausgewertet.

Hohe Drücke und hohe Temperaturen beeinflussen die Genauigkeit der Temperaturmessung.

Über den Einfluß des Druckes auf die EMK von Thermoelementen existieren nur wenige Messungen. Bundy (1961) ermittelte für Chromel/Alumel-Elemente einen Anzeigefehler bei 50 kb und 1300° C von $\approx 1 \%$. Hannemann et al. (1965) verglichen den theoretischen Verlauf des Eisen- $\alpha \rightarrow \gamma$ -Übergangs mit den Meßwerten verschiedener Autoren. Sie erhielten (für Chromel-Alumel) Abweichungen von den theoretischen Werten von maximal 15° im Bereich 20 – 50 kb und ca. 650 – 830° C. Nach neueren Messungen von Getting et al. (1970) sind Chromel-Alumel-Thermoelemente im Temperaturbereich unter $\approx 700^\circ \text{ C}$ praktisch unempfindlich gegen Druckeinflüsse, jedenfalls bei Drucken, wie sie mit der hier benutzten Kolben-Zylinder-Apparatur erreicht werden. Deshalb können hier Fehler durch Druckeinwirkung für Chromel-Alumel wohl vernachlässigt werden. Bei hohen Temperaturen können chemische Prozesse mit der Umgebung Veränderungen des Thermomaterials hervorrufen. Deshalb wurden Schenkel und Meßstellen durch Al_2O_3 -Röhrchen (Degussit Al 23) bzw. Al_2O_3 -Masse (Ceramacoat) geschützt. Da außerdem die Elemente selten länger als 60 min hohen Temperaturen ausgesetzt waren und für jede Messung neue Elemente benutzt wurden, konnten die Toleranzen der Herstellerangaben genommen werden. Diese sind, nach Heraeus, für Ni/CrNi:

$$T < 400^\circ \text{ C} : \pm 3^\circ$$

$$T > 400^\circ \text{ C} : \pm 0,75 \%$$

VI.1 Temperatureichung

Die kalten Lötstellen der Thermolemente wurden auf der Temperatur des schmelzenden Eises gehalten, Temperaturfixpunkte waren die Temperatur des siedenden Wassers und des erstarrenden Antimons. Die Thermospannung wurde mit einem Thermospannungsmesser (Transistor-Zerhacker, Typ mV 38, Knick, Berlin) bzw. einem Digitalvoltmeter (Solartron, Typ LM 2014.2) gemessen. Die Eingangswiderstände dieser beiden Instrumente sind so groß, daß leistungslose Messung angenommen werden kann. Elemente, die nur zu relativer Temperaturbestimmung dienten, wurden nicht geeicht bzw. einem geeichten Element verglichen.

VII Die Druckapparatur

Die Druckapparatur ist eine Kolben-Zylinder-Apparatur mit Unterstützungsringen. Dieser Aufbau wurde zuerst von Hall (1960) verwendet. Sie besteht in der hier benutzten Ausführung aus vier Teilen: Der Druckkammer aus hochwarmfestem Stahl (RCC, Röchling) Härte nach Rockwell 62, zwei auf dieser aufgeschrumpften Unterstützungsringen aus Federstahl (50 CrV4, Röchling), Härte nach Rockwell 50 bzw. 40, und einer Kammer aus ungehärtetem Stahl, in der Kühlwasser zirkuliert.

Abb. 3 zeigt die beschriebene Anordnung im Querschnitt mit den verwendeten Maßen.

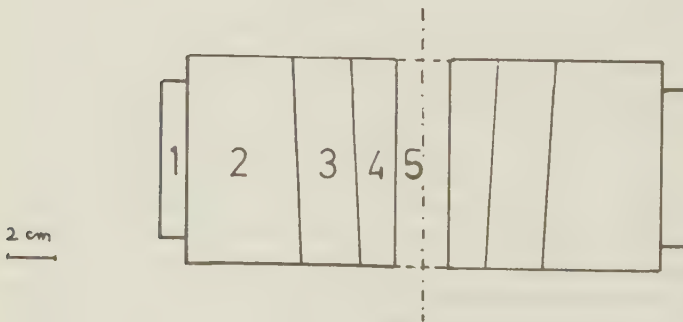


Abb. 3: Druck-Apparatur im Querschnitt. 1 Stahlkammer für Kühlwasser, 2 Unterstützungsring, Härte 40 nach Rockwell, 3 Unterstützungsring, Härte 50 nach Rockwell, 4 Druck-Kammer, Härte 62 nach Rockwell, 5 Probenraum

In den Probenraum drückt ein Stempel aus Hartmetall (WC mit Co-Zusatz). Die berührenden Flächen Kammer/Stempel sind geschliffen. Der Stempel hat eine Zentralbohrung von 2 mm Durchmesser für die Drahtzuführungen.

Er wird durch eine hydraulische Presse (Sack & Kiesselbach, maximale Preßkraft 660 Mp) in den Probenraum gedrückt.

Um die der Presse zugewandten Kanten des Stempels zu unterstützen, ist ein Federstahl-Ring aufgeschumpft (Abb. 4).

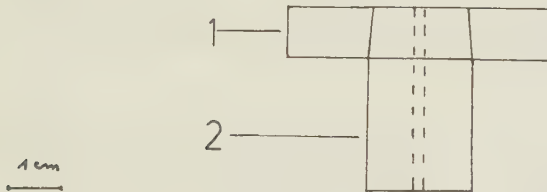


Abb. 4: Druck-Stempel. 1 Unterstützungsring aus Federstahl, 2 Hartmetall-Stempel.

Das untere Ende der Probenkammer ist von einem Stahl- bzw. Hartmetallzylinder abgeschlossen, dessen Mantelfläche von einem Pyrophyllit-Ring umgeben ist. Dieser Ring dient zur elektrischen Isolation. (Abb. 5).

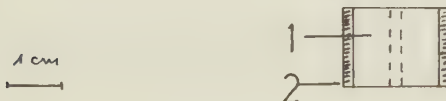


Abb. 5: Probenabschluß-Zylinder. 1 Hartmetall- bzw. Stahlzylinder, 2 Pyrophyllit-Ring.

Die Hauptaufgabe der verschiedenen Unterstützungsringe ist, hinreichend stark nach innen gerichtete Spannungen auf die Druck-Kammer bzw. Stempel auszuüben, um nach außen gerichtete Spannungen zu kompensieren. Auf den Stempel wirkt einfacher axialer Druck, deshalb ist der maximal erreichbare Druck vor allem durch die Druckfestigkeit des Stempelmaterials begrenzt. Bei der verwendeten Anordnung ist der höchste erreichbare Druck etwa 30 kb, bevor der Stempel zu Bruch geht.

VIII Probenanordnung

VIII.1 Modifizierte Angström-Methode

Die Anordnung muß einen internen Heizer besitzen, mit dem gleichzeitig konstante Temperaturen der Probe (bis ca. 1000° K) und eine sinusförmige Temperatur-Variation erzeugt werden kann, die auf der einen Seite so gering ist, daß die Probentemperatur praktisch konstant bleibt, auf der anderen Seite so groß, daß das vom Heizer durch das Probenmaterial getrennte Thermoelement noch sicher anzeigt. Das erforderliche ΔT hängt vom Probenmaterial, den Probenabmessungen und der Frequenz ab, mit der die Temperatur variiert wird.

Ein weiteres Erfordernis ist, daß die Kammer thermisch möglichst gegen direkte Einwirkung des Heizers geschützt werden muß. Das geschieht durch Pyrophyllit-Hohlzylinder, die den Heizer umgeben und gleichzeitig als Drucküberträger dienen. Zwischen Heizer und Probe befindet sich ein weiterer Hohlzylinder aus Pyrophyllit und auf den Stirnflächen der Probe jeweils zwei Abschlußkappen aus demselben Material. Damit soll vor allem der Temperatur-Gradient zwischen oberem und unterem Probenende auf ein Mindestmaß reduziert, sowie Inhomogenitäten des Heizers ausgeglichen werden. Der Heizer selbst besteht aus 0,1 mm Ni-Blech, das als Mantel um den die Probe direkt umgebenden Pyrophyllit-Zylinder gewickelt ist; das Blech wird an den Stirnflächen umgebördelt, die entstehenden ringförmigen Ni-Flächen bilden dann zusammen mit dem unteren Stahlabschlußzylinder und dem Druckstempel die Anschlüsse für die Stromzuführung.

Bei der Zuführung über den Druckstempel ist ein Scheibchen aus gehärtetem Stahl zwischengelegt, um eine direkte Berührung des Ni-Blechtes mit dem Druckstempel zu vermeiden.

Zur Messung der Temperatur in der Probe dient ein Thermoelement, das durch eine durchgehende Axialbohrung direkt in die Probenmitte führt. Dasselbe Element wird auch benutzt, um die ebene, von der Proben-Peripherie einlaufende Temperaturwelle aufzuzeichnen.

Senkrecht zum zentralen Thermoelement, bezüglich der Probenachse, befindet sich an der Probenperipherie das zweite Element. Die Schenkel beider Elemente werden durch je ein Röh-

chen aus Al_2O_3 geschützt, diese werden durch eine Bohrung des Stempels bzw. des Abschluß-Zylinders nach außen geführt.

Abb. 6 zeigt die Anordnung der Probe im Probenraum nach der Angström-Methode.

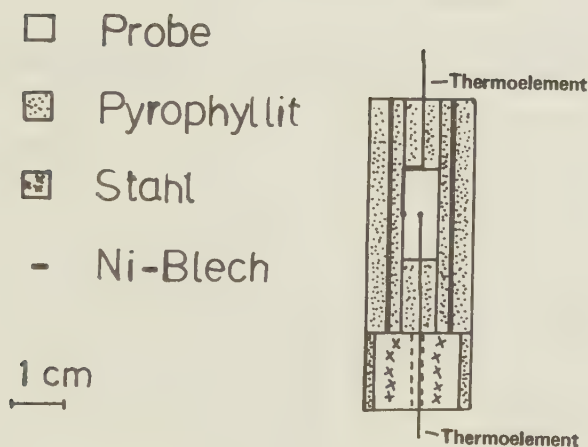


Abb. 6: Anordnung der Probe im Probenraum nach der Angström-Methode.

VIII.2 Impuls-Methode

Prinzipiell gilt hier dasselbe, wie unter VIII.1 besprochen. Im Gegensatz zur Angström-Methode wird aber nur ein Thermoelement benötigt; das sowohl die Probertemperatur als auch deren Änderung nach einem kurzen Wärmeimpuls aufzeichnen kann. Anstatt dem zweiten Element wird ein Zusatzheizer benötigt, der den kurzen Wärmeimpuls erzeugt. Hierzu dient ein u-förmig gebogener Konstantan-Draht (0,2 mm Durchmesser) einer Länge von ≈ 3 mm mit Zuleitungen aus Kupferdraht (0,3 mm Durchmesser), diese werden durch ein Aluminiumoxid-Röhrchen geführt. Da der elektrische Widerstand des Kupfers viel kleiner ist als der des Konstantans, wird bei einem Stromstoß Wärme praktisch nur in der Heizernadel erzeugt, wodurch ein Heizelement mit sehr kleiner räumlicher Ausdehnung entsteht.

Zum kontinuierlichen Heizen der Probe wird der gleiche Heizer, wie schon unter VIII.1 beschrieben, verwendet. Abb. 7 zeigt die Anordnung der Probe im Probenraum nach der Impuls-Methode.

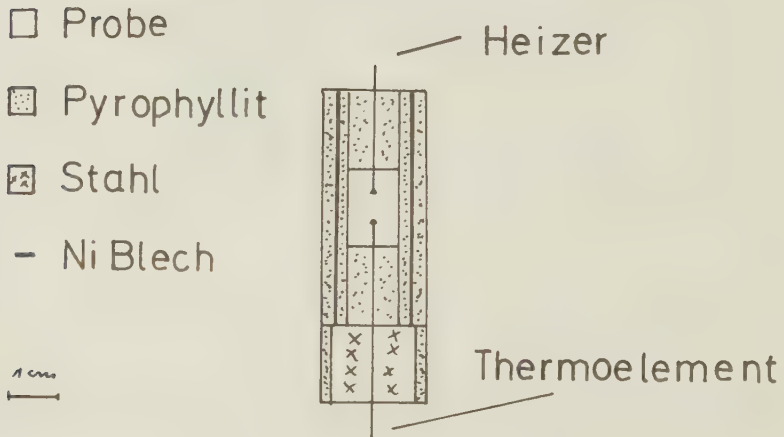


Abb. 7: Anordnung der Probe im Probenraum bei der Impulsmethode.

IX Probenraumbeheizung

Bei der Wellenmethode muß der Heizer sowohl die jeweilige Probentemperatur als auch eine sinusförmige, kleine Temperaturwelle erzeugen. Die für die Erreichung hoher Temperaturen nötige elektrische Leistung wird auf folgende Weise zugeführt: Über einen Wechselspannungs-Konstanter (Philips, Typ PE 1004) wird eine konstante Wechselspannung von $220\text{ V} \pm 0,1\%$ erzeugt. Die entnehmbare Leistung beträgt 10 kVA. Die Spannung speist einen Transformator (Philips, Typ 401 AB) dessen Ausgangsspannung von $0 - 220\text{ V}$ regelbar ist. Diese wird mit der Primärwicklung eines Hochstrom-Transformators verbunden, dessen Sekundärwicklung (Leistung max. 12 kVA, bei genügend hoher Primärspannung) über Druckstempel und Presse an den Probenheizer angeschlossen wird. Durch den Regeltransformator kann die Spannung am Probenheizer kontinuierlich geändert werden. Um diese Spannung mit kleiner Amplitude zu modulieren, wurde zwischen Konstanter und Regeltransformator eine zusätzliche Steuerung geschaltet. Dazu wurde ein Thyristor-Wechselstromsteller für Phasenanschnitt-Steuerung (Siemens, Typ arb – 1b 22 vs 37 – 1) etwas umgebaut: In der ursprünglichen Ausführung stehen 11,7 kVA bei 380 V zur Verfügung, die Leistung kann dabei von Null bis Vollast kontinuierlich geregelt werden (durch ein Gleichspannungs-Signal). Über ein zusätzliches Regelglied war es möglich, zwei Signale zur Phasenanschnitt-Steuerung einzuspeisen, das erste (Gleichspannungs-)Signal erlaubt kontinuierliche Spannungsänderung an der Last. Das zweite (Wechselspannungs-)Signal wird einem Sinusgenerator, dessen Frequenz variiert werden kann, entnommen und überlagert an der Last eine sinusförmige Spannung. Durch Änderung der Amplitude der Generatorspannung kann die Amplitude der Wärmequelle geändert werden, durch Änderung der Gleichspannung wird die Probentemperatur bestimmt. Wie schon erwähnt, liefert der Wechselspannungs-Konstanter 220 V, der Wechselstromsteller benötigt aber 380 V. Dieser wurde deshalb auf 220 V umgestellt. Dadurch sank die regelbare Leistung auf $\approx 7\text{ kVA}$.

Das Blockschaltbild für die Probenheizung zeigt Abb. 8.

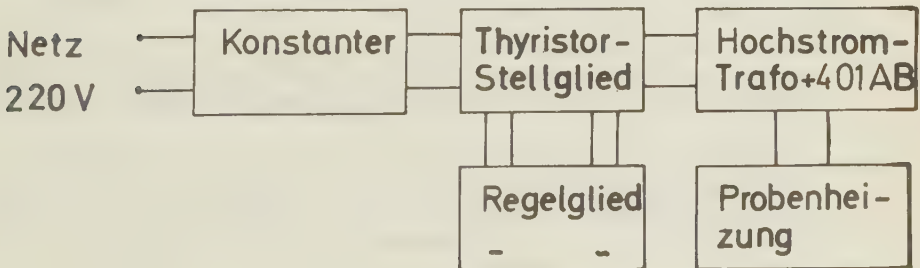


Abb. 8: Blockschaltbild für die Probenbeheizung.

Zur Erzeugung einer kurzzeitigen Wärmezufuhr bei der Impulsmethode wurde ein Kondensator einer Kapazität von ca. 3 mF durch das Zünden eines Hochstrom-Thyristors über die Heizernadel entladen. Die Ladespannung von 65 V Gleichspannung lag über einem im Vergleich zum Heizer hohen Widerstand ständig am Kondensator, so daß der Thyristor rund zwei Mal in der Minute gezündet werden konnte. Die Zuleitung zum Heizer wurde ein kurzes Stück parallel zur Thermoelement-Leitung verlegt, dadurch wird in dieser zum Zündzeitpunkt ein Spannungstoß induziert, der, verstärkt durch den zugehörigen Thermoelement-Kanal, am Schreiber durch eine scharfe Spitze den Zeitnullpunkt markierte. Gleichzeitig wurde die Kondensator-Spannung über den zweiten, freien Schreiberkanal aufgezeichnet, da sich Änderungen am Heizer an der Form des Spannungsabfalls nach dem Zünden zeigen.

Außerdem konnte durch die erhaltene Kurve ebenfalls der Zeitnullpunkt bestimmt werden, falls die Spannungsspitze am Elementkanal einmal ausblieb.

Das Blockschaltbild für die Impulsheizung zeigt Abb. 9.

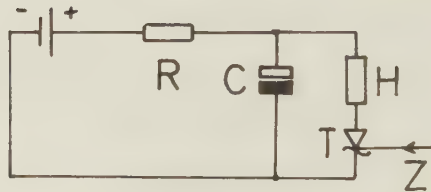


Abb. 9: Blockschaltbild für die Impulsheizung. R Ladewiderstand, C Ladekondensator, H Heizer, T Thyristor, Z Zündimpuls (die einfache Schaltung zur Erzeugung des Zündstroms ist weggelassen).

X. Die Meßapparatur für die Temperatur

Beiden Meßmethoden ist gemeinsam, daß Temperaturdifferenzen bei oft wesentlich höherer Umgebungstemperatur aufgezeichnet werden müssen.

Die Bestimmung von Temperatur-Änderungen kann durch ein Differenzthermoelement erfolgen, es ist dann aber ein zweites Element nötig, um die Proben temperatur zu bestimmen, abgesehen von zusätzlichen Temperaturgradienten, die die Anzeige verfälschen können.

Die Spannungsanzeige, die von der Umgebungstemperatur geliefert wird, kann auch elektrisch unterdrückt werden. Dieses Verfahren wurde angewendet. Dazu wurden Operationsverstärker benutzt und zwar als Halbleiter-Schaltungen in Hybridbauweise.

Ein Operationsverstärker besitzt zwei (hochohmige) Eingänge und einen Ausgang (niederohmig). Ein Eingang invertiert das angelegte Signal, der andere nicht. Es ist dadurch möglich, die Differenz zweier Signale zu bilden, d.h. die Differenz zweier Eingangsspannungen. An sich legt es der Aufbau des Operationsverstärkers nahe, je ein Thermoelement an seine Eingänge zu legen: Ein Element, das die Proben temperatur allein, das zweite, das die Proben temperatur und die Temperaturänderung anzeigt. Am Ausgang des Verstärkers erscheint dann automatisch bei beliebiger Proben temperatur nur die Änderung. Das setzt aber voraus, daß zwischen den beiden Meßpunkten kein zusätzlicher, zeitlich veränderlicher Gradient besteht. Das interessierende ΔT beträgt oft nur $0,1^\circ$, der Temperaturgradient aber immer ein Vielfaches davon. Die zeitliche Änderung dieses Gradienten erfolgt langsam, bewirkt aber eine Änderung des Ausgangssignals. Bei einem Anwachsen dieser Spannung muß auf unempfindliche Bereiche des nachgeschalteten Streifenschreibers geschaltet werden, dadurch wird oft das Nutzsignal zu klein: Dieser Nachteil wird vermieden, wenn ein Eingang des Operationsverstärkers von einer hochkonstanten, variablen Spannung gespeist wird, der andere vom Thermoelement (Umgebungstemperatur + Änderung). Diese Schaltung ermöglicht eine Korrektur, wenn das Ausgangssignal zu groß wird und wurde deshalb bei Angström- und Impulsmethode verwendet.

Der Schaltungsaufbau bei Wellen- und Impulsmethode ist gleich, nur müssen bei der Wellenmethode für die beiden Elemente zwei identische Kanäle für die Temperaturaufzeichnung vorhanden sein.

Die Probenraumheizung erfolgt durch technischen Wechselstrom. Ein 50 Hz-Brumm ist deshalb dem Gleichspannungssignal der Thermoelemente fast unvermeidbar überlagert. Es gibt zwei Möglichkeiten, diese Wechselspannung zu unterdrücken.

Die erste bietet sich durch eine Eigenschaft der Operationsverstärker an, Gleichtaktsignale an beiden Eingängen sehr stark zu dämpfen. Führt man deshalb die beiden Eingangskabel parallel, möglichst längs ihres gesamten Weges, so erscheinen durch Störfelder induzierte Spannungen praktisch nicht mehr am Verstärkerausgang. Die zweite Möglichkeit ist, durch einen RC-Sperrkreis die

unerwünschte Frequenz auszublenden. Prinzipiell gestatten Operationsverstärker, durch ein geeignetes RC-Netzwerk in der Gegenkopplung die Eigenschaften eines aktiven Filters zu erzeugen. Dieses dämpft alle Frequenzen außer der der Wärmequelle. Diese Methode wäre am elegantesten, erfordert aber einen relativ hohen Aufwand, da die interessierenden Frequenzen kleiner als 10^{-1} Hz sind. Kommerzielle Ausführungen solcher Filter existieren, sind aber teuer.

Die hier verwendete Schaltung bei der Wellenmethode zeigt Abb. 10.

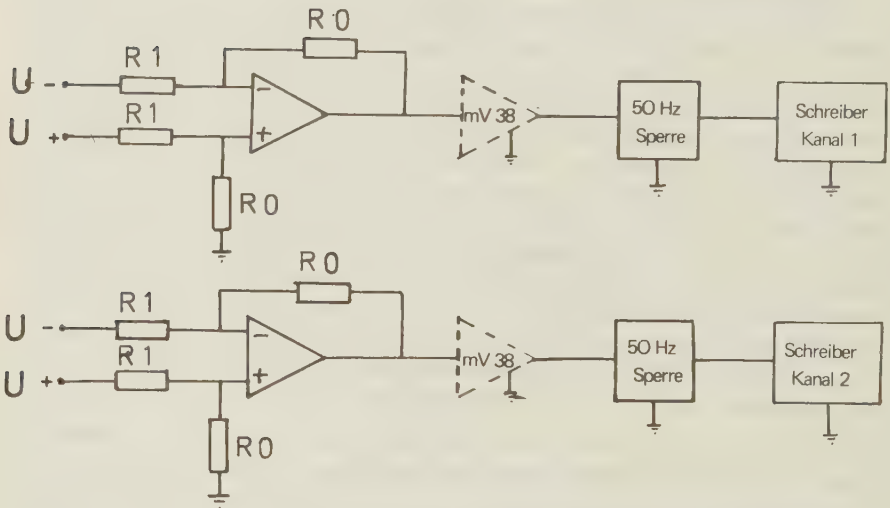


Abb. 10: Blockschaltbild Wellenmethode

Das Signal des Elements am Probenmantel wird dem nicht invertierenden Eingang des Operationsverstärkers zugeführt. Über den invertierenden Eingang wird die variable Gegenspannung eingespeist. Am Verstärkerausgang erscheint die Spannung

$$U_a = \frac{R_0}{R_1} (U_+ - U_-) \quad (32)$$

U_+ ist die Thermoelementspannung, U_- die Gegenspannung, U_a die Ausgangsspannung. R_o , R_1 sind die Widerstände in der Gegenkopplung. Es wurde $R_o = R_1$ gewählt, damit war die Durchgangsverstärkung 1.

Die Spannung U_a wird nun einem hochempfindlichen Transistor-Chopper-Verstärker (Knick-Thermospannungsmesser, Typ mV 38) zugeführt. Im empfindlichsten Bereich ergibt sich ein Vollausschlag bei $170 \mu V$. Eine dem Ausschlag proportionale Spannung, die dem Instrument entnommen werden kann, beträgt bei Vollausschlag 50 mV. Diese Spannung wird nun in einen Zweikanal-Streifenschreiber (Hewlett-Packard, Typ 7100 BM) eingespeist und kann bei Bedarf weiter verstärkt werden. Die Aufzeichnung des Schreibers, zusammen mit der für das Zentralelement, wird zur Auswertung verwendet. Der Gleichspannungsverstärker vor dem Sperrglied (Hewlett-Packard-Input Filter 17106 A) wurde gestrichelt gezeichnet, da er nur zugeschaltet wurde, wenn die Maximalverstärkung des Schreibers (1 mV Vollausschlag) nicht ausreichte.

Der Kanal für das Zentralelement ist identisch zum eben beschriebenen Zweig des äußeren Elements. Da ein ungleiches Verhalten der beiden Kanäle bezüglich der Amplitude und/oder der Phase das Meßergebnis verfälscht, wurde vor Versuchsbeginn jeweils eine Kontrollmessung durchgeführt.

Statt dem Signal des äußeren und dem des inneren Elements erhielten die beiden Kanäle die Spannung eines Funktionsgenerators (Hewlett-Packard, Typ 203 A) und zwar von zwei Kanälen (Sinus, f jeweils $1 \cdot 10^{-1}$ Hz, Phasendifferenz 0, gleiche Amplitude).

Die beiden Sinus wurden durch den Streifenschreiber aufgezeichnet, eine Phasenverschiebung oder ungleiche Verstärkung wäre sofort erkennbar. Verschiedenheiten der beiden Kanäle lagen immer unterhalb der Ablesegenauigkeit.

Das Blockschaltbild für die Impulsmethode ist, wie schon erwähnt, identisch mit dem Schaltbild der Abb. 10, außer, daß nur eine Verstärkergruppe verwendet werden muß. Der zweite Kanal des Schreibers erhält hier die Spannung des Kondensators, wie in Abschnitt X.3 beschrieben. Bei $t_{\max}$ -Werten $< 0,5$ sec wurde statt des Streifenschreibers ein für diese Anwendung praktisch trägheitsfreier Tintenstrahl-Oszillograf (Siemens, Oszillomink) verwendet.

XI. Ergebnisse

Nachfolgend werden Ergebnisse von Messungen der Temperatur-Leitfähigkeit von Natriumchlorid, Silizium und Olivin in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur nach der Impuls- und Wellenmethode beschrieben. Alle Messungen der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Druck wurden bei steigendem Druck ausgeführt, da bei Festkörper-Drucküberträgern mit nicht-linearem Druckabfall (im Vergleich zum Nominaldruck-Abfall) gerechnet werden muß. So zeigten alle gemessenen Substanzen erst nach einem Druck-Abfall von etwa 3 kb eine Abnahme der Temperatur-Leitfähigkeit, während die Zunahme mit dem Druck stetiger erfolgte. Auch bei vergleichbaren anderen Arbeiten wurde, hauptsächlich wohl aus diesem Grund, bei steigendem Druck gemessen (z.B. Fujisawa et al., 1968).

XI.1 Natriumchlorid

XI.1.1 Die Temperatur-Leitfähigkeit von NaCl in Abhängigkeit vom Druck nach der Impulsmethode bei Raumtemperatur

Die Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit von Natriumchlorid vom Druck, bei Raumtemperatur, zeigt Abb. 11.

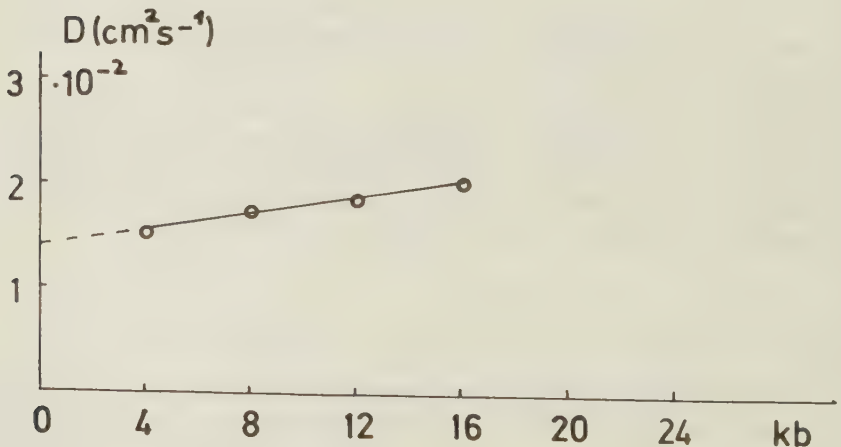


Abb.11: Die Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit von Natriumchlorid vom Druck, gemessen nach der Impulsmethode bei Raumtemperatur.

Es ist eine lineare Zunahme von D mit dem Druck im Bereich 4 bis 16 kb ersichtlich, der Wert für den Druck 0 ist extrapoliert (gestrichelt gezeichnet). Bridgman (1924) fand eine lineare Zunahme der thermischen Leitfähigkeit von NaCl bei 30° C und 75° C im Druckbereich bis 10 kb. Gemessen worden war nach einer stationären Methode. Fujisawa et al. (1968), errechneten aus diesen Werten eine Zunahme der Temperatur-Leitfähigkeit im Bereich 0 bis 10 kb von 32 % (bei 30° C). Bei der vorliegenden Messung ergab sich eine Steigung von $+3,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ kb}^{-1}$. Das ist für den Bereich 0 bis 10 kb eine Zunahme von 28 % (bei Raumtemperatur). Fujisawa et al. (1968) erhielten für die Druck-Abhängigkeit von NaCl den Wert $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ kb}^{-1}$ (bei 700° K).

Für die Wärme-Leitfähigkeit erhielt Bridgman für NaCl (30° C, 1 bar) den Wert $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ cal (cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad)}^{-1}$. Unter Benutzung der Werte für die spezifische Wärme bei Raumtemperatur von NaCl ($0,22 \text{ cal (g} \cdot \text{grad)}^{-1}$, d'Ans-Lax, 1967) und der Dichte $2,16 \text{ gcm}^{-3}$ ergibt sich mit dem für $p = 0$ extrapolierten Wert aus Abb. 11 eine thermische Leitfähigkeit von $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ cal (cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad)}^{-1}$

XI.2 Silizium

XI.2.1 Die Temperatur-Leitfähigkeit von Si in Abhängigkeit vom Druck nach der Impulsmethode bei Raumtemperatur

Verwendung fand der in Abschnitt IV.3.2 beschriebene Einkristall. Es wurde bei den Messungen wegen der sehr hohen Leitfähigkeit des Siliziums besonders auf guten Kontakt der Übergangspunkte Heizer/Silizium und Thermoelement/Silizium geachtet. Runyan (1965) gibt für die thermische Leitfähigkeit von Silizium einen Wert von $0,3 \text{ cal (cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad)}^{-1}$ bei 20° C an. Vergleichsweise beträgt die thermische Leitfähigkeit von Kupfer $0,96 \text{ cal (cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad)}^{-1}$ (aus Clark, 1966). Wie noch gezeigt werden soll, ist die Impulsmethode am wenigsten gut für Substanzen derartig hoher Leitfähigkeit zu Absolutmessungen der Leitfähigkeit geeignet. Da aber die Änderung der Höhe der Temperaturkurve mit steigendem Druck bei den Messungen immer unterhalb der Ablesegenauigkeit lag, kann wohl angenommen werden, daß der Kontakt Probe/Heizer/Thermoelement und der Abstand Heizer/Thermoelement gleich blieben und somit eine Relativbestimmung der Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit vom Druck gute Ergebnisse liefert.

In Abbildung 12 ist die Temperatur-Leitfähigkeit von Silizium in Abhängigkeit vom Druck nach der Impulsmethode bei Raumtemperatur dargestellt.

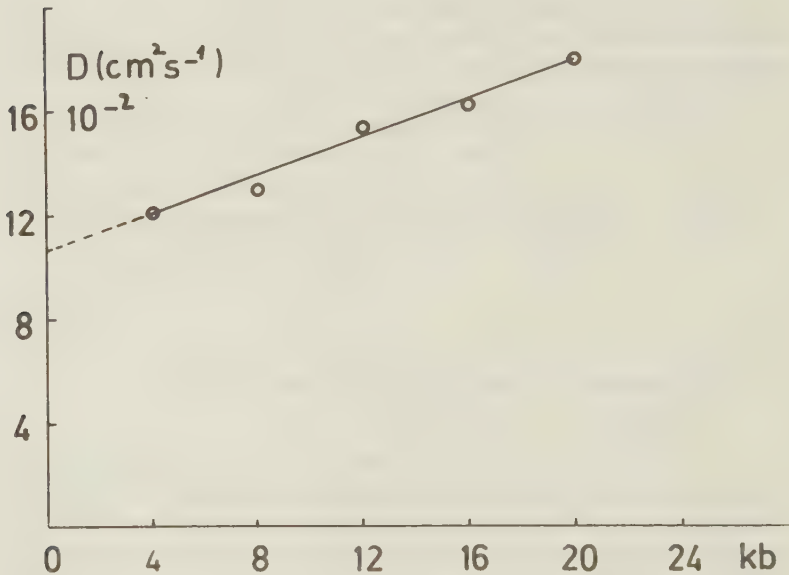


Abb. 12: Die Temperatur-Leitfähigkeit von Si in Abhängigkeit vom Druck, gemessen nach der Impulsmethode bei Raumtemperatur

Aus der Steigung der Geraden in Abb. 12 ergibt sich für die Änderung der Temperatur-Leitfähigkeit mit dem Druck der Silizium-Probe der Wert $+3,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kb}^{-1}$. Extrapoliert man die Gerade in Abb. 12 nach 0 kb, so ergibt sich der Wert $1,1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Mit dem Wert für die Dichte von Si ($2,33 \text{ gcm}^{-3}$) und der spezifischen Wärme ($0,18 \text{ cal (g} \cdot \text{grad)}^{-1}$) ergibt sich mit der schon angegebenen Wärmeleitfähigkeit von $0,3 \text{ cal (cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grad)}^{-1}$ für die Temperatur-Leitfähigkeit der Wert $7,1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Die hohe Abweichung der gemessenen Leitfähigkeit von diesem Wert resultiert wohl hauptsächlich aus der Heizerträgheit, da bei einer Zeitspanne von nur 0,2 s bis zum Auftreten

des Temperaturmaximums schon eine Retardierung von 0,1 s genügt, um das Ergebnis auf die Hälfte zu verkleinern. Über den effektiven Abstand Heizer-Thermoelement, der auch eine Rolle spielt, wird in Abschnitt XI.3.5 noch gesprochen.

Über das Aussehen des Einkristalls nach dem Versuch ist zu sagen, daß dieser zwar wegen seiner Größe und wegen der nicht völlig hydrostatischen Druck-Übertragung mehrere Risse aufwies, jedoch nicht zu Kristallpulver zerfallen war. Eine Änderung der ursprünglichen Bedingungen durch einen Zerfall des Einkristalls in Kristallite und damit eine Beeinflussung des Phononen-Übergangs fällt somit weg.

XI.3 Olivin

XI.3.1 Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin in Abhängigkeit vom Druck nach der Impulsmethode bei Raumtemperatur

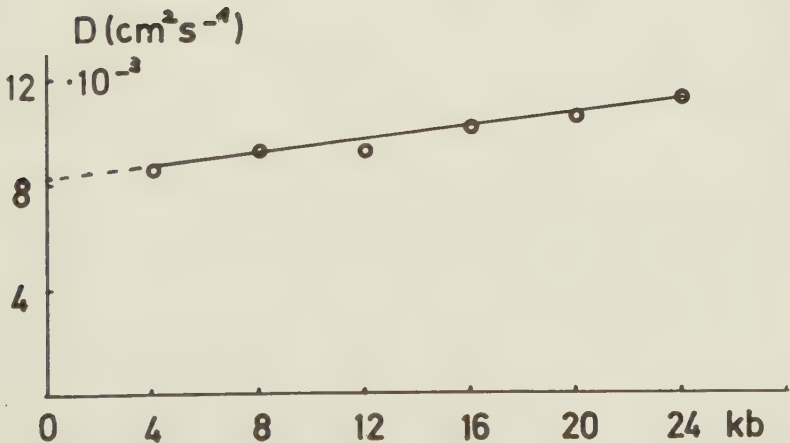


Abb. 13: Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin in Abhängigkeit vom Druck, nach der Impulsmethode, bei Raumtemperatur.

In der Abb. 13 ist die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin in Abhängigkeit vom Druck bei Raumtemperatur angegeben.

Im gemessenen Bereich ist eine lineare Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit vom Druck zu erkennen. Der Wert der Temperatur-Leitfähigkeit für den Druck Null k_b ist extrapoliert (gestrichelte Linie in Abb. 13). Aus der Abbildung errechnet sich die Steigung zu $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot k_b^{-1}$.

XI.3.2 Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck nach der Impulsmethode

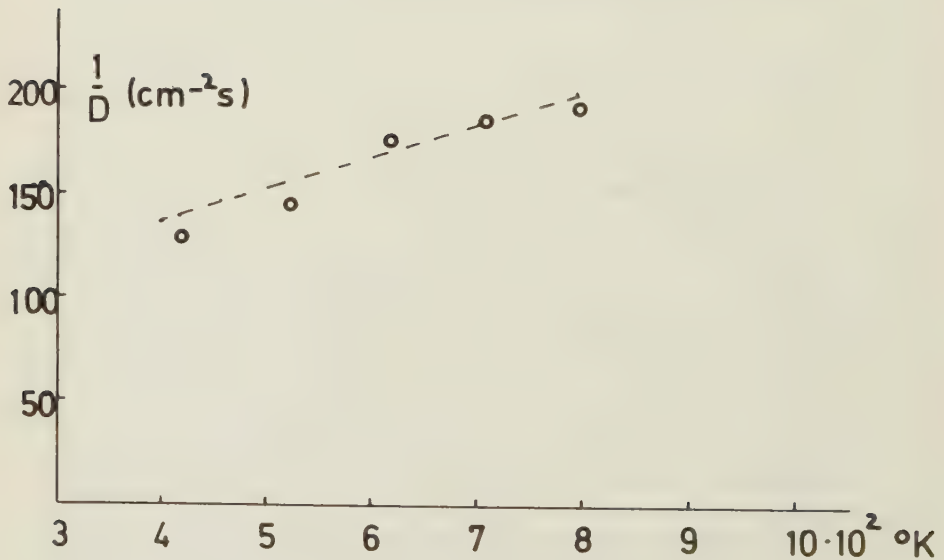


Abb. 14: Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin nach der Impulsmethode in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck (20 kb).

In Abb. 14 ist die reziproke Temperatur-Leitfähigkeit $\frac{\lambda}{T}$ gegen die absolute Temperatur T aufgetragen. Dies ist die in der Literatur meist verwendete Darstellung, wenn zu erwarten ist, daß $\frac{\lambda}{T}$ proportional zu T ist. (Abschnitt II.1.1). Diese Proportionalität ist aus Abb. 14 zu ersehen, sie ergibt sich auch aus den noch folgenden Messungen nach der Wellenmethode (z. B. Abb. 16).

XI.3.3 Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Druck nach der Wellenmethode

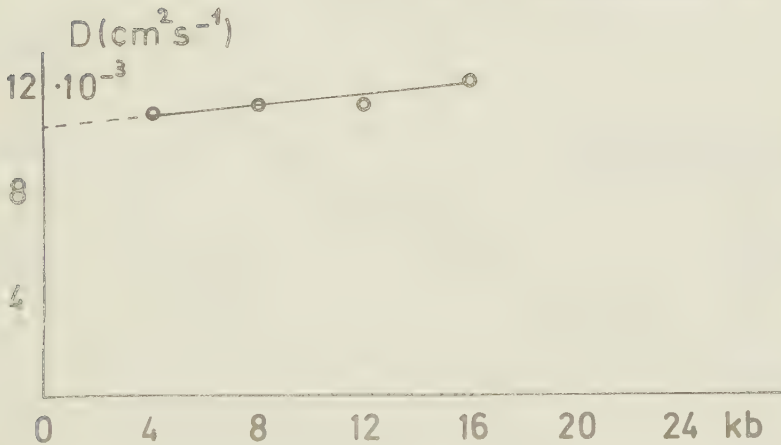


Abb. 15. Die Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin vom Druck nach der Wellenmethode (bei Raumtemperatur).

Abb. 15 zeigt die Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit D von Olivin bei Raumtemperatur vom Druck nach der Wellenmethode. In dem gemessenen Intervall ist bis 16 kb eine lineare Abhängigkeit vom Druck zu erkennen. Der Wert für 0 kb ist wieder extrapoliert.

Mit der Impulsmethode wurde eine Zunahme von $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kb}^{-1}$ bei Raumtemperatur (Abb. 13) berechnet, für die Wellenmethode $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kb}^{-1}$ (bei Raumtemperatur, Abb. 15).

Fujisawa et al. (1968) geben für polykristallinen, gesinterten Forsterit bei 700°K und 40 kb eine Zunahme von $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kb}^{-1}$ an.

Man sieht, daß der Einfluß des Druckes auf die Temperatur-Leitfähigkeit von Forsterit bzw. Olivin gering ist.

XI.3.4 Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Druck nach der Wellenmethode.

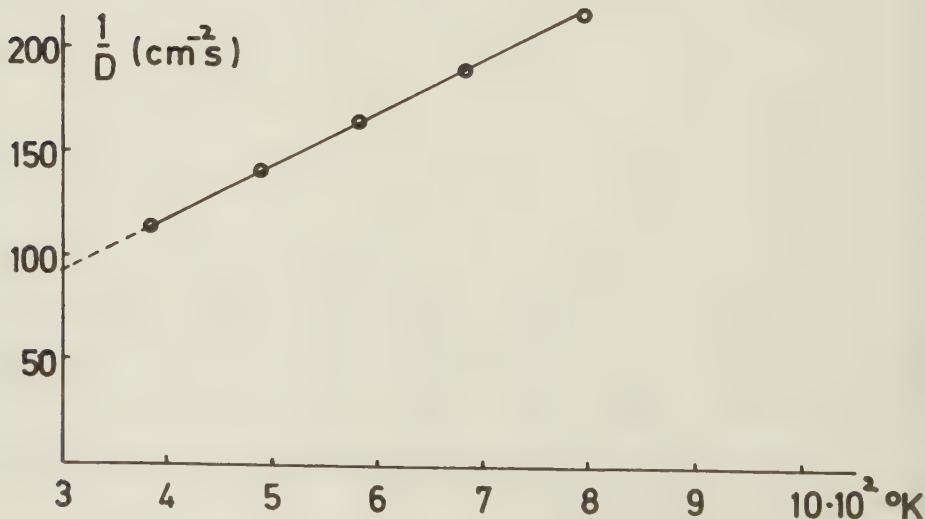


Abb. 16: Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin in Abhängigkeit von der Temperatur beim konstanten Druck von 10 kb nach der Wellenmethode.

In Abb. 16 ist $1/D$ gegen T für Olivin aufgetragen. Gemessen worden war nach der Wellenmethode bei einem konstanten Druck von 10 kb, das $1/T$ -Gesetz ist recht gut erfüllt.

Abb. 17 zeigt in derselben Darstellung und ebenfalls nach der Wellenmethode die Werte für Olivin bei konstantem Druck von 16 kb.

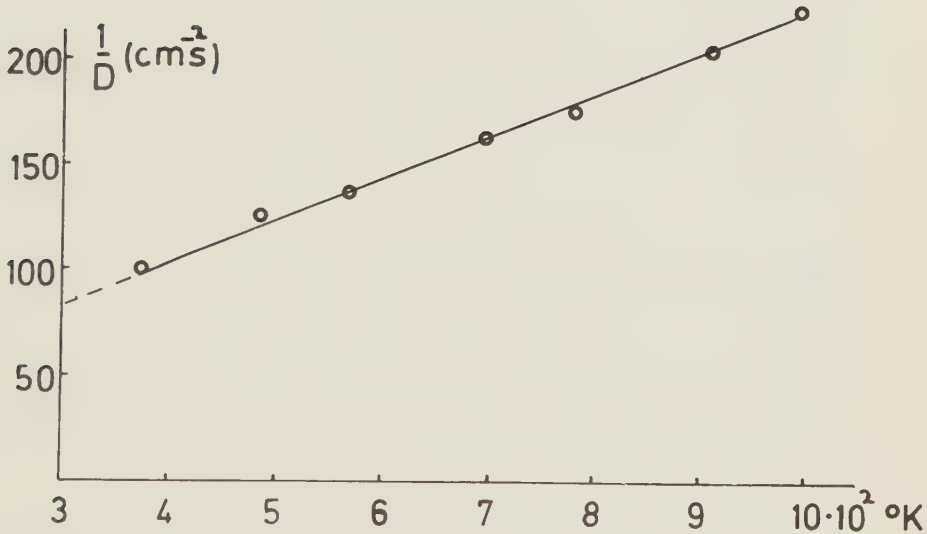


Abb. 17: Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin nach der Wellenmethode in Abhängigkeit von der Temperatur ($p = 16 \text{ kb}$).

Obwohl hier die Maximaltemperatur etwa gleich 1000°K ist, ist keine Abweichung von der Geradenform festzustellen. Das weist darauf hin, daß noch kein merklicher Wärmeübergang durch Strahlung erfolgt.

Abb. 18 zeigt zum Vergleich die Meßwerte der Abb. 16 und 17

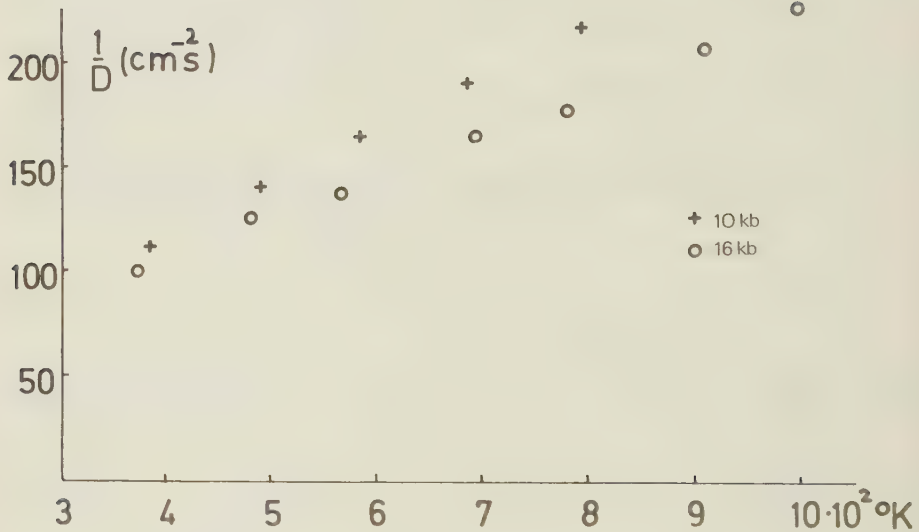


Abb. 18: Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin nach der Wellenmethode in Abhängigkeit von der Temperatur, bei 10 kb bzw. 16 kb.

Der Vergleich zeigt, daß die Temperatur-Leitfähigkeit bei steigendem Druck höher wird und der Anstieg von $1/D$ mit der Temperatur flacher verläuft.

XII. Vergleich zwischen Impuls- und Wellenmethode

In Abschnitt III.3 wurde schon darauf hingewiesen, daß die Störung, die durch die endliche Ausdehnung des Heizers und durch die Verzögerung hervorgerufen wird, stark die Genauigkeit der Impulsmethode beeinflusst. Für die weiteren Überlegungen soll guter, konstanter Wärmekontakt der Übergangsstellen Heizer/Probe und Thermoelement/Probe vorausgesetzt werden. Dies trifft sicher zu, da nur bei hinreichend hohen Anpreßdrücken (Probendruck ≥ 4 kb) gemessen wurde. Außerdem wurden die Kontaktstellen mit einem Hochtemperatur-Kleber hoher Wärme- und Temperatur-Leitfähigkeit (Ceramabond) verbunden.

Die Verzögerung durch den Heizer, verbunden mit der des Thermoelements, bewirkt, daß die Zeit, bei der das Maximum der Temperatur beobachtet wurde, in Wirklichkeit kleiner als das gemessene $t_{\max}$ ist. Diese Retardierung beeinflusst das Meßergebnis umso mehr, je kleiner $t_{\max}$ ist.

Wie bereits beschrieben, hat der Heizer Nadelform und besitzt damit eine gewisse Länge. Dadurch geht der Impuls nicht von einem Punkt aus. Das verursacht einen Fehler, der ebenfalls eine scheinbare Verkleinerung von D bewirkt.

Die Werte der Temperatur-Leitfähigkeit, soweit sie in der Literatur veröffentlicht sind, bzw. Werte, die mit der Wellenmethode gemessen wurden, sind höher als die der Impulsmethode und zwar ist der Abstand umso größer, je höher die Temperatur-Leitfähigkeit der Probe ist. Dies wird durch die Messungen bestätigt, die Abweichung ist für Silizium am größten.

In Abb. 19 ist zum Vergleich die Druck-Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin bei Raumtemperatur, bestimmt nach Impuls- bzw. Wellenmethode aufgetragen. Alle D -Werte der Impulsmethode sind kleiner als diejenigen, die mit der Wellenmethode erhalten wurden.

Durch Fehlerrechnung ergibt sich aus einer Abschätzung für den gesamten systematischen Fehler der Impulsmethode bei Olivin ein Wert von etwa 24 %.

In Abb. 19 sind auch die daraufhin korrigierten Werte des Olivin aufgetragen.

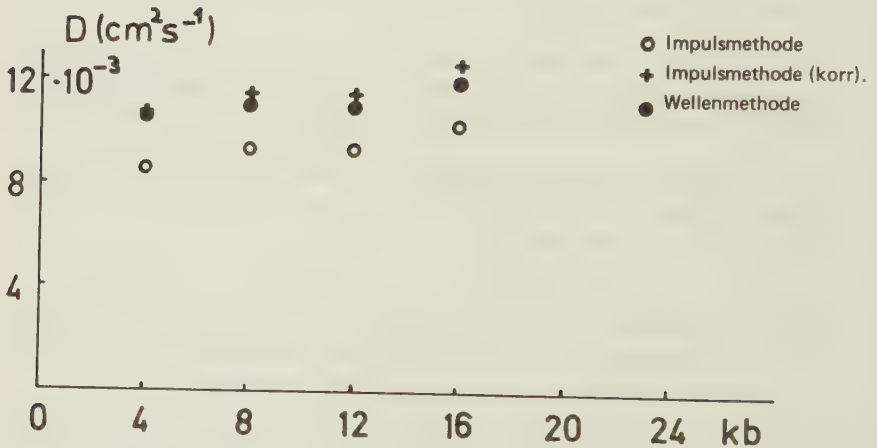


Abb. 19: Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin, gemessen nach Impuls- und Wellenmethode, in Abhängigkeit vom Druck bei Raumtemperatur. Für die Impulsmethode sind auch Werte eingezeichnet, für die eine Korrektur des systematischen Fehlers angebracht wurde.

Die korrigierten Werte der Impulsmethode zeigen jetzt eine bessere Übereinstimmung mit den Werten der Wellenmethode durch die Korrektur des systematischen Fehlers, zufällige Fehler sind hierbei nicht betrachtet.

Während bei Olivin (niedrige Temperatur-Leitfähigkeit) der Hauptteil des systematischen Fehlers bei Absolutmessung durch die Heizerausdehnung bedingt ist, liegt dieser bei Silizium (sehr hohe Temperatur-Leitfähigkeit) bei der Verzögerung durch den Heizer und wahrscheinlich auch noch an den Übergangs-Widerständen Probe/Heizer und Probe/Thermoelement.

Die Werte für NaCl und Olivin im Vergleich mit den Werten von Bridgman für NaCl und den nach der Wellenmethode erhaltenen Ergebnissen für Olivin zeigen, daß schon die hier verwendete einfache Impulsmethode für Proben nicht zu hoher Temperatur-Leitfähigkeit vernünftige Resultate liefert. Bei einer besseren Anpassung des Aufbaus (vor allem des Heizers) an die bei der Rechnung gemachten Voraussetzungen (Abschnitt III.3) dürfte, auch bei Proben höherer Temperatur-Leitfähigkeit, der systematische Fehler verringert werden können.

Sieht man von einem Fehler durch die Annahme eines unendlich ausgedehnten Zylinders ab, so treten bei der Wellenmethode keine systematischen Fehler wie bei der Impulsmethode auf. Die Periodendauer der Wärmeschwingung ist mit etwa 25 s (bei Olivin) sehr viel größer als die Verzögerung durch die beiden Thermoelemente, die Form der Meßstellen der Elemente ist in besserer Näherung punktförmig als die des Heizers bei der Impulsmethode.

Wie die Wellenmethode kann auch die Impulsmethode bei hohen Temperaturen verwendet werden, dabei verbreitern sich allerdings die Maxima der Temperaturerhöhung, so daß die Bestimmung von $t_{\max}$ ungenau wird.

Abb. 20 zeigt zum Vergleich in der Darstellung $1/D$ gegen T Meßwerte von Olivin unter Benutzung der Impulsmethode ($P = 20 \text{ kb}$) und der Wellenmethode ($P = 16 \text{ kb}$).

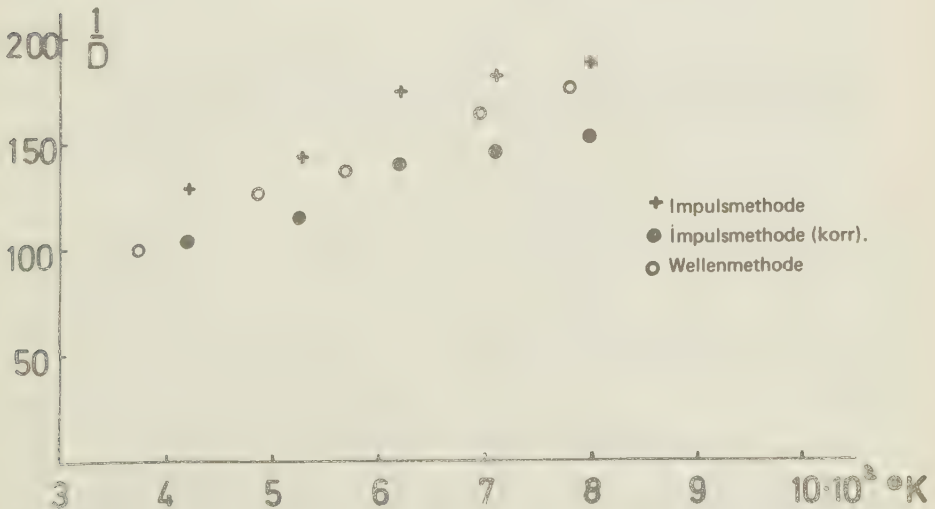


Abb. 20: Vergleich der Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin von der Temperatur, gemessen nach der Impulsmethode ($P = 20 \text{ kb}$) und der Wellenmethode ($P = 16 \text{ kb}$).

Außerdem sind die Werte für die Impulsmethode, bei korrigiertem systematischen Fehler, eingezeichnet.

Wie bei Abb. 19 wurde auch hier der systematische Fehler der Impulsmethode korrigiert. Der Vergleich zeigt dann eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden, auch die absoluten Werte der Leitfähigkeit betreffend. Dies spricht für die Anwendbarkeit der Impulsmethode auch bei höheren Temperaturen, solange die Temperatur-Maxima noch gut bestimmt werden können.

Ein Vorteil der Impulsmethode gegenüber der Wellenmethode ist der unkompliziertere Aufbau des Experiments und die einfachere Auswertung. Hinzu kommt, daß man Ergebnisse schon bei der Aufzeichnung erkennen kann. Dies ist bei der Wellenmethode nicht ohne weiteres möglich.

XIII. Die Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit vom Druck und der Temperatur

XIII.1 Die Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit von NaCl und Olivin vom Druck

Nach Abschnitt III läßt sich die Temperatur-Leitfähigkeit D über die Debye-Gleichung (1) in der Form

$$D = \frac{1}{3} \cdot l \cdot v \quad (12)$$

schreiben. Die mittlere Geschwindigkeit v ist durch die Gleichung

$$\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_p^3} + \frac{2}{v_s^3} \quad (33)$$

mit der Geschwindigkeit der Wellen mit longitudinaler und transversaler Teilchenbewegung, v_p und v_s verknüpft. Über den Ausdruck (4) von Abschnitt II.1.1 für l ergibt sich aus (12):

$$D \sim \frac{A_0 \cdot v}{3 \cdot \alpha \cdot \gamma \cdot T} \quad (34)$$

Über Gleichung (6) von Abschnitt II.1.2 erhält man aus (34), wenn α eliminiert wird

$$D \sim \frac{A_0 \cdot v}{c \cdot \gamma^2 \cdot T \cdot \kappa} \quad (35)$$

Einem Vorschlag von Fujisawa et al. (1968) folgend, soll in erster Näherung die Druck-Abhängigkeit aller Größen in Gleichung (35), außer v und κ , vernachlässigt werden. Wenn $D(p)$ die Temperatur-Leitfähigkeit beim Druck p , D_0 diese beim Druck 0 bedeutet, ergibt sich aus (35)

$$\frac{D(p)}{D_0} \sim \frac{\kappa_0}{\kappa(p)} \cdot \frac{v(p)}{v_0} \sim \left[1 + \frac{p}{\kappa_0} \left(\frac{d\kappa}{dp} \right)_T \right] \cdot \left[1 + \frac{p}{v_0} \left(\frac{dv}{dp} \right)_T \right] \quad (36)$$

K Kompressionsmodul. Bartels et al. (1965) bestimmten die Elastizitäts-Konstanten von NaCl bei 295° K. Aus ihren Daten ergibt sich (nach Fujisawa et al. 1968) $K_0 = 234 \text{ kb}$; $\left(\frac{dK}{dp} \right)_T = 5,35$; $v_0 = 2,7 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$; $\left(\frac{dv}{dp} \right)_T = 1,51 \cdot 10^{-2} \text{ km} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kb}^{-1}$.

Diese Werte wurden verwendet, um D/D_0 als Funktion von p aus (36) zu berechnen. Die sich ergebende Kurve zeigt Abb. (21);

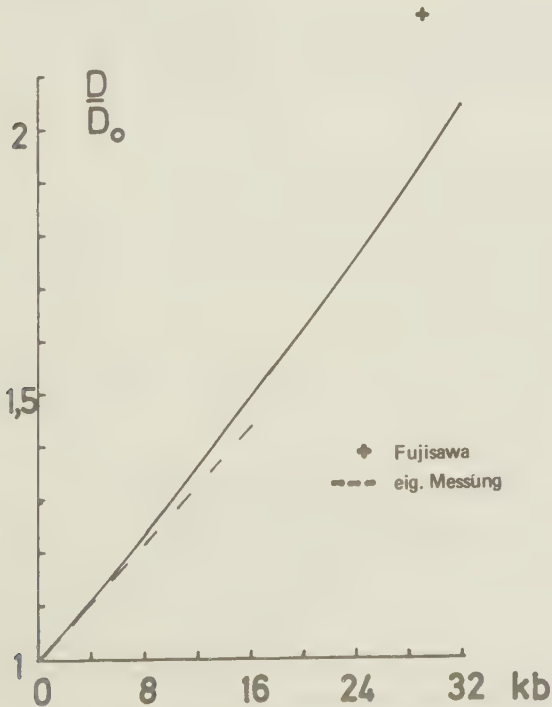


Abb. 21: Die Änderung der Temperatur-Leitfähigkeit von NaCl mit dem Druck bei Raumtemperatur.

Vergleich der Größen D/D_0 (aus Elastizitäts-Konstanten berechnet, ausgezogene Kurve) mit hier gemessenen Werten (gestrichelt). D/D_0 ist aus den Werten von Abb. 11 bestimmt, der Wert für D_0 ist aus Abb. 11 extrapoliert.

Zum Vergleich ist ein Wert von D/D_0 für NaCl nach Messungen von Fujisawa et al. (1968) eingetragen, die mit der Wellenmethode bei einem Druck von 29 kb in einer Tetraeder-Pressen bei 700° K gemessen haben.

Trotz der Vereinfachung, die Gleichung (36) darstellt, ist eine gute Übereinstimmung der aus den Elastizitäts-Konstanten errechneten Werte mit den Meßwerten aus Abb. 21 erkennbar.

Es wurde deshalb auch versucht, dieselbe Darstellung bei Olivin anzuwenden. Von den Arbeiten, in denen die Elastizität von Olivin diskutiert wird, ermittelten Schreiber et al. (1967) die Abhängigkeit der Geschwindigkeit v_p, v_s vom Druck von polykristallinem Forsterit einer Porosität von 6 %. Diese Daten sollen verwendet werden, um, analog wie bei NaCl, D/D_0 über Gleichung (36) zu berechnen. Aus den Ergebnissen von Schreiber et al. wurde ein Kompressionsmodul K_0 von 973,6 kb, $\left(\frac{dK}{dP}\right)_T = 4,8$, eine mittlere Geschwindigkeit $v_0 = 4,82 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, $\left(\frac{dv_s}{dP}\right)_T = 2,98 \cdot 10^{-3} \text{ km} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kb}^{-1}$ berechnet. Dabei ist eine Korrektur der Größe $\left(\frac{dv_s}{dP}\right)_T$ (Schreiber et al., 1967a), berücksichtigt. Abb. 22 zeigt das Ergebnis.

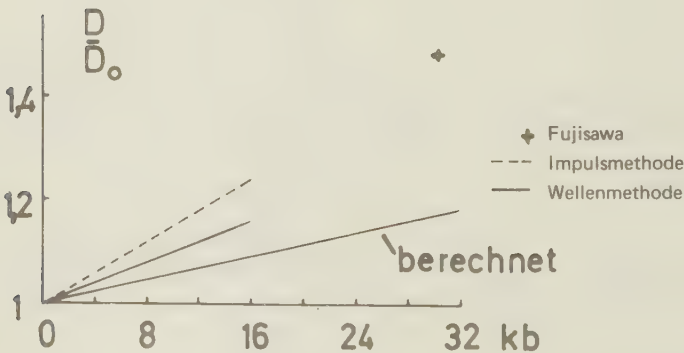


Abb. 22: Die Änderung der Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin mit dem Druck bei Raumtemperatur. Vergleich der Größen D/D_0 (aus elastischen Konstanten berechnet, ausgezogene Kurve) mit den Geraden, die sich aus den Abb. 13 und 15 ergeben.

In Abb. 22 sind für die Impulsmethode und für die Wellenmethode Meßwerte für den Druckbereich bis 18 kb eingetragen, außerdem zum Vergleich ein Wert von D/D_0 , der sich aus Messungen von Fujisawa et al. an polykristallinem Forsterit (bei 30 kb und 700° K) ergab. Die Übereinstimmung der Meßwerte mit der berechneten Kurve ist nicht so gut wie bei NaCl. Dazu muß bemerkt werden, daß nach Abschnitt II.1.1 der Hochtemperaturbereich $T \gg \Theta$ ist. Gleichung (35) und damit auch (36) gilt in diesem Bereich. Die Debye-Temperatur Θ von NaCl ist etwa gleich 280° K (Klemens, 1958), die Forderung $T \gg \Theta$ ist erfüllt. Bei Olivin ist die Debye-Temperatur dagegen etwa gleich 650° K (Horai et al., 1970).

Fujisawa et al. verwendeten wahrscheinlich deshalb für ihre D/D_0 -Bestimmung Meßwerte, die bei 700° gemessen wurden. Das hat aber wiederum den Nachteil, daß diese mit Werten verglichen werden, die bei Raumtemperatur erhalten wurden (Werte von Schreiber et al.). Die Elastizitäts-Konstanten sind aber von der Temperatur abhängig (Huntington, 1958; für Olivin liegen z.B. Messungen von Kumazawa et al., 1969, vor).

Wie man aus den Meßwerten von Fujisawa et al. erkennt (ein Wert ist in Abb. (22) angegeben), ist die Übereinstimmung mit der berechneten Kurve für die Forsteritprobe bei erhöhter Temperatur auch nicht besser als bei den hier verwendeten Methoden bei Raumtemperatur. Fujisawa et al. wiesen schon darauf hin, daß Gleichung (36) eine Näherung darstellt. Insofern sind die Messungen in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie.

Bridgman (1924) fand eine lineare Zunahme der Wärme-Leitfähigkeit von NaCl im Bereich bis 10 kb um 3,6 %/kb. Fujisawa et al. (1968) erhielten jeweils bei 700° K und 1100° K eine lineare Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit vom Druck im Bereich bis 50 kb (für Forsterit und NaCl). In dieser Arbeit wurde für NaCl, Silizium und Olivin ebenfalls eine lineare Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit vom Druck gefunden.

Theoretisch läßt sich die Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Druck aus der Debye'schen Theorie durch die Zunahme der mittleren Geschwindigkeit v in Gleichung (1) erklären. Auch andere Theorien der Phononenleitung sagen eine Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Druck voraus, z.B. Klemens (1958).

XIII.2 Die Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin von der Temperatur

Bei höheren Temperaturen hat nach der Theorie von Debye und Peierls die Phononen-Leitfähigkeit eine charakteristische Abhängigkeit von der Temperatur (Abschnitt II.1.1). In der Darstellung $1/D$ gegen T sollte sich eine Gerade ergeben. Die Abb. 14, 16, 17 zeigen, daß dieses Gesetz gut erfüllt ist. Zur Interpretation der erhaltenen Temperatur-Abhängigkeit sind in der folgenden Abb. 23

in der Darstellung $1/D$ gegen T folgende Meßwerte eingezeichnet: Die Temperatur-Leitfähigkeit eines Olivin-Einkristalls beim Druck ein bar, gemessen nach der Wellenmethode von Kanamori et al. (1968); die Temperatur-Leitfähigkeit von polykristallinem Forsterit beim Druck 30 kb, gemessen nach der Wellenmethode von Fujisawa et al. (1968) und die Temperatur-Leitfähigkeit von polykristallinem Olivin beim Druck 16 kb, gemessen nach der Wellenmethode (eigene Messung).

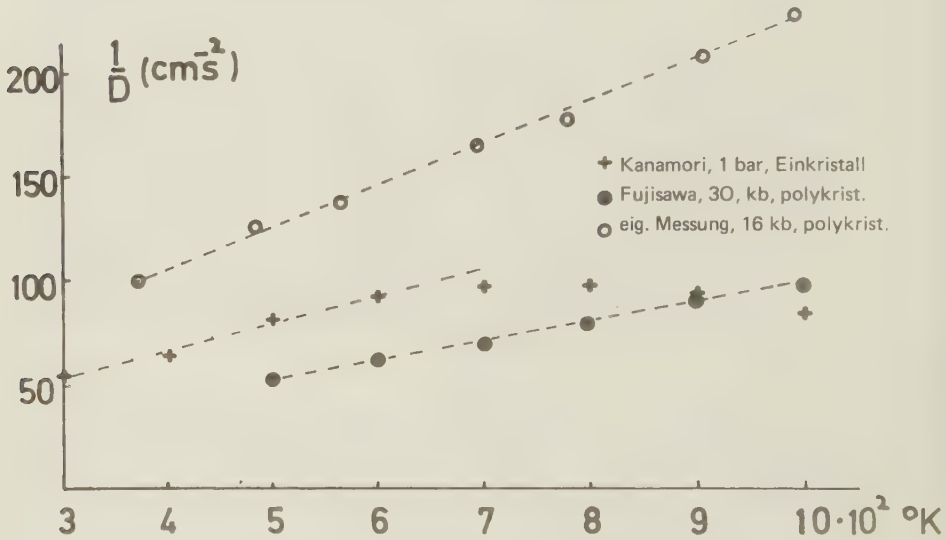


Abb. 23: Die Abhängigkeit der Temperatur-Leitfähigkeit von der Temperatur. Vergleich der Messungen verschiedener Autoren an Olivin (Einkristall, $P = 1$ bar, polykristallin, $P = 16$ kb) und Forsterit (polykristallin, $P = 30$ kb).

Diese Werte wurden für einen Vergleich trotz des unterschiedlichen Probedruckes herangezogen, da sonst keine vergleichbaren Messungen vorliegen und außerdem vor allem der Vergleich Einkristall/polykristallines Material und die Abweichung vom $1/T$ -Gesetz bei hohen Temperaturen interessiert.

Aus der Abb. 23 ist zu ersehen, daß im Temperatur-Intervall von etwa 400° K bis ungefähr 700° K alle drei Substanzen eine lineare Abhängigkeit der Größe $1/D$ von T zeigen. Der Vergleich der Messungen von Kanamori mit den Werten des polykristallinen Olivins in Abb. 23 ergibt, daß das $1/T$ -Gesetz bis 1000° K für den gesinterten Olivin gültig ist, während sich beim Einkristall schon ab etwa 700° K Abweichungen zeigen. Kanamori et al. interpretierten diese Leitfähigkeitszunahme als beginnenden Wärmeübergang durch Strahlung.

Der Wärmeübergang durch Strahlung ist für Mantelmaterial genähert durch die Gleichung (3) von Abschnitt II.2 gegeben:

$$\lambda_s \approx \frac{22 \cdot 10^{-12}}{\epsilon} T^3 \quad (3)$$

Bei konstantem Absorptions-Koeffizienten würde λ_s wie T^3 zunehmen. Der Absorptions-Koeffizient ϵ beinhaltet aber noch einen Koeffizienten, der die Streuung der Photonen an den Korngrenzen der Kristallite beschreibt. Dieser tritt bei Korndurchmessern $\gg 1$ mm nicht in Erscheinung (Clark, 1957), wird aber wichtig bei pulverförmigen Proben (Pitt et al., 1970). Dadurch tritt der Strahlungsanteil der Wärmeleitfähigkeit bei polykristallinen, gesinterten Proben im Vergleich zu größeren Einkristallen erst bei höheren Temperaturen in Erscheinung.

Dies steht in Übereinstimmung zu den Ergebnissen von Fujisawa et al. in Abb. 23 für polykristallinen Forsterit, wo bei 1000° K noch kein merkbarer Strahlungsanteil feststellbar ist (Fujisawa et al. verwendeten pulverförmige Proben, die Korngröße wird zu etwa $1 - 5 \mu$ angegeben). Fujisawa et al. erhielten erst bei etwa 1200° K Abweichungen, die auf beginnenden Strahlungsübergang schließen lassen.

Für die hier verwendete polykristalline Olivin-Probe ist demnach zu erwarten, daß eine Abweichung bei dieser bzw. eventuell noch höherer Temperatur eintritt, denn abgesehen von Korngrenzen-Effekten ist der Absorptions-Koeffizient ϵ von der Temperatur und der Wellenlänge λ der Strahlung abhängig:

$$\epsilon = f(\lambda, T)$$

Bei Beschränkung auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Olivin zeigt das Wiensche Verschiebungsgesetz, daß der wichtigste spektrale Bereich für Strahlungsübergang das Infrarot ist. In diesem Intervall besitzt Olivin ein Strahlungs'fenster'. Dieses Intervall wird mit steigender Temperatur undurchlässiger, da sich Absorptionsbande des Fe^{2+} , die bei etwa $1 \mu m$ liegen, immer mehr

verbreitern (Aronson et al., 1970; Pitt et al., 1970). Damit steigt der Strahlungsanteil langsamer, als nach Gleichung (3) zu erwarten ist.

Außer von T hängt der Absorptions-Koeffizient ϵ auch noch vom Druck P ab. Nach Clark (1969) sollte sich bei Druckerhöhung die Absorption im Nahen Infrarot vermindern und so ϵ verkleinern. Shankland (1970) bestimmte die Verschiebung der Fe^{2+} - Absorptionsbande bei $1\text{ }\mu\text{m}$ bis 40 kb von Olivin bei Raumtemperatur. Nach seinen Ergebnissen übersteigt die Verbreiterung der Fe^{2+} - Absorptionsbande durch die Temperatur die Verschiebung durch den Druck derart, daß die Druckabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten wesentlich kleiner als die Temperaturabhängigkeit bei Druck-Temperaturbedingungen im Oberen Mantel wäre.

Der Temperaturbereich bei den hier durchgeführten Messungen läßt also keinen merkbaren Strahlungsanteil der thermischen Leitfähigkeit erwarten, bedingt vor allem durch die Photonenstreuung, aber auch bei höheren Temperaturen und Drucken ist eine weniger steile Zunahme zu erwarten, als sie der Gleichung (3) entspräche.

XIV. Der Wärmetransport im Oberen Mantel

XIV.1 Kruste und Mantel der Erde

Die Grenzzone zwischen Kruste und Mantel bildet die Moho-Zone, die in Tiefen zwischen weniger als zehn und etwa 60 km verläuft. Daran schließt sich der Obere Mantel an, der bei einer Tiefe von rund 300 km in den Mittleren Mantel übergeht. Der Untere Mantel beginnt bei rund 1000 km und endet an der Kern-Mantel-Grenze bei 2900 km Tiefe.

Die Erdkruste der Kontinente besteht aus einer Sedimentdecke, unter der eine Schicht aus Graniten und Gneisen folgt, eine weitere Schicht aus basischem Material (Hauptbestandteil vermutlich Gabbro) schließt sich an. Seismische Messungen bestätigen diesen Schichtenaufbau der Kruste (Angenheister, 1969).

Für den nun folgenden Oberen Mantel nimmt Ringwood (1966) eine Zusammensetzung von rund 75 % Peridotit und 25 % Basalt an (pyrolite). Der Bereich des Mittleren Mantels ist gekennzeichnet durch relativ hohe Geschwindigkeits-Gradienten der seismischen Wellen. Geschwindigkeits/Tiefen-Diagramme von P-Wellen weisen auf Phänomene in dieser Schicht hin, die im Vergleich mit Labormessungen an Mineralen (z.B. Akimoto et al., 1968) auf Phasenübergänge der Bestandteile des Oberen Mantels (Olivin — Spinell, Pyroxen — Granat) hinweisen. Der Bereich dieser Übergänge liegt vermutlich bei rund 400 km Tiefe. Zwischen 650 — 700 km finden nach Ringwood (1970) weitere Übergänge des Olivins und Granats in dichtere Modifikationen statt.

Der Untere Mantel enthält möglicherweise noch dichter gepackte Oxide wie MgO und SiO_2 (Andersen, 1970).

XIV.2 Leitungsmechanismen im Oberen Mantel

Bei vorgegebener Materialzusammensetzung wird der Wärmetransport durch die beiden wichtigsten Parameter im Erdinneren, Druck und Temperatur, bestimmt. Während die Druckverteilung gut abgeschätzt werden kann, ist die Temperaturverteilung noch immer mit großen Unsicherheits-Faktoren behaftet. Das beeinflußt die Sicherheit, mit der der Beitrag der einzelnen Leitungs-Mechanismen zur thermischen Leitfähigkeit im Erdinneren vorhergesagt werden kann. Bei fast allen für den Aufbau des Erdmantels wichtigen Gesteinen ist die $1/T$ -Abhängigkeit beobachtet worden, wie es von der Theorie der Phononenleitung vorhergesagt wird (Birch, 1940, Wärmeleitfähigkeit von Dunit bis 500°K ; Kingery, 1954, Wärmeleitfähigkeit von Forsterit bis 1500°K ; Kanamori et al., 1968, Temperatur-Leitfähigkeit von $\text{Fo}_{82}\text{Fa}_{18}$ bis 1100°K ; Fujisawa et al., 1968, Temperatur-Leitfähigkeit von Forsterit und Fayalit bis 1100°K bzw. 1400°K ; hier vorliegende Messung, Temperatur-Leitfähigkeit von $\text{Fo}_{91,4}\text{Fa}_{8,6}$ bis 1000°K).

Der Einfluß der Temperatur bewirkt somit eine Abnahme der Phononenleitung mit zunehmender Temperatur und damit Tiefe. Gleichzeitig nimmt aber durch den Druckanstieg die Leitfähigkeit zu. (Bridgman, 1924, Wärmeleitfähigkeit von Talk, Basalt bei Raumtemperatur bis 12 kb; Hughes et al., 1967, Wärmeleitfähigkeit von Talk, Eklogit, Dunit, $300^{\circ}\text{K} - 750^{\circ}\text{K}$, bis 19 kb; Fujisawa et al., 1968, Temperatur-Leitfähigkeit von Forsterit, Fayalit bis 1400°K und 50 kb; vorliegende Messung, Temperatur-Leitfähigkeit von $\text{Fo}_{91,4}\text{Fa}_{8,6}$ 300 – 1000°K , bis 24 kb).

Temperatur- und Druckeinfluß wirken also einander entgegen. An der Erdoberfläche ist der vertikale Temperatur-Gradient sehr groß. Mit zunehmender Tiefe nimmt dT/dz ab, während der Druck-Gradient etwa konstant bleibt. Damit sollte der Phononenanteil der Leitfähigkeit wegen des überwiegenden Einflusses der Temperatur in den oberen Schichten der Erde abnehmen.

In diesem Zusammenhang soll nun versucht werden, die mit der Wellenmethode erhaltenen Werte der Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin in Bezug zu Druck-Temperatur-Verhältnissen im Erdinneren zu bringen. Nach Schult (1971) kann aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Olivinen bei einer Tiefe von 100 km auf eine Temperatur von etwa 800°C geschlossen werden. Dieser Wert wird für die vorzuziehende Temperatur-Verteilung benutzt und zwar soll für die ersten 20 km Tiefe ein Gradient von $20^{\circ}/\text{km}$ angenommen werden mit einem dann flacher werdenden Anstieg bis 800°C bei 100 km.

Das Ergebnis zeigt Abb. 24:

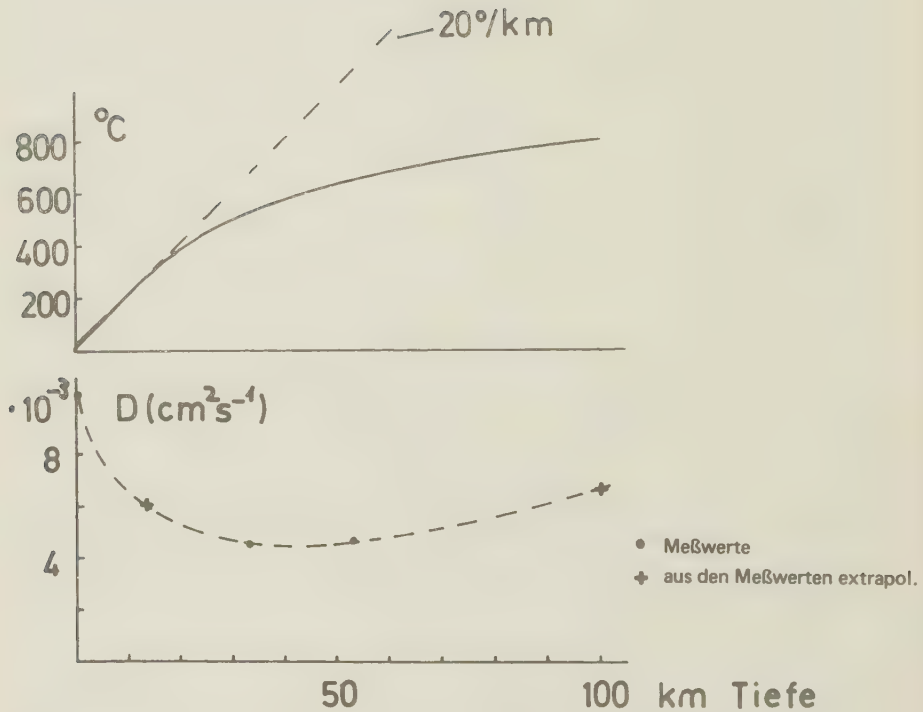


Abb. 24: Die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin in Abhängigkeit von einer vorgegebenen Druck-Temperatur-Verteilung des Erdinnern.

Durch den entgegengesetzt gerichteten Einfluß des Druckes und der Temperatur nimmt die Temperatur-Leitfähigkeit zunächst ab, um dann nach einem Minimum bei etwa 40 – 50 km wieder anzusteigen.

Ein Minimum des Phononenanteils zur Wärmeleitfähigkeit berechnete auch Lubimova (1967) für eine Tiefe von etwa 150 km. Das Vorhandensein eines Minimums der thermischen Leitfähigkeit dürfte als gesichert gelten. Über die Tiefe jedoch, bei der dieses Minimum auftritt, besteht noch keine Übereinstimmung.

Der Wärmeübergang durch Strahlung wird nach Abschnitt XI.5 stark behindert durch den mit der Temperatur zunehmenden Einfluß des Absorptions-Koeffizienten ϵ , dessen Anstieg hauptsächlich auf die Verbreiterung der Absorptions-Bande im Infrarot zurückzuführen ist. Einer möglichen Streuung an Kristallitgrenzen wird in neueren Arbeiten weniger Einfluß zugeschrieben, wenn die einzelnen Olivinkristalle im Oberen Mantel in Millimetergröße existieren (z. B. Clark, 1969).

Damit würde dann der Anteil der Strahlung zur Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich durch die niedrige Transparenz des Olivins behindert. Nach Pitt et al. (1970) ist kaum damit zu rechnen, daß unterhalb des Schmelzpunktes der Mg, Fe-Silikate des Oberen Mantels der Photonenanteil den Phononenanteil übersteigt. Die Messungen von Shankland (1970) zeigen außerdem, daß der Einfluß des Druckes wahrscheinlich nicht ausreicht, um den Strahlungs-Anteil merklich zu erhöhen.

Ein bisher noch nicht erwähnter Absorptions-Prozess elektro-magnetischer Wellen ergibt sich durch den Zusammenhang zwischen optischer Absorption und elektrischer Leitfähigkeit: Die optische Absorption nimmt mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit zu. Dieser Einfluß ist im Oberen Mantel wahrscheinlich noch nicht entscheidend (Clark, 1969). Kanamori et al. (1968) bestimmten für $\text{Fo}_{82}\text{Fa}_{18}$ den Absorptions-Koeffizienten ϵ_{ω} , der von elektronischen Prozessen herrührt, zu $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als der Wert für Strahlungs-Absorption durch die Absorptionsbande, für den Kanamori et al. 6 cm^{-1} erhielten.

In Abschnitt II.3 wurde ein möglicher Exzitonenanteil an der thermischen Leitfähigkeit erwähnt. Auch dieser Effekt dürfte im Oberen Mantel keinen großen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit liefern. Clark (1969) gab eine Abschätzung für eisenhaltige Silikate. Er erhielt den Wert $3 \cdot 10^{-6} \text{ cal (cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grd)}^{-1}$ bei 2000° K . Da die Theorie der Exzitonenleitung wenig ausgearbeitet ist, nimmt Clark an, daß sogar diese Abschätzung möglicherweise zu hoch liegt. Diese Annahme steht in Gegensatz zu Ausführungen von Lubimova (1968), die einen sehr starken Exzitonenanteil annimmt, der schon ab etwa 100 km Tiefe die beiden anderen Leitfähigkeits-Komponenten übersteigt. Eine Entscheidung kann wahrscheinlich nur durch Messungen der Wärmeleitfähigkeit an Einkristallen bei Temperaturen von mehr als 1200° C getroffen werden, wenn außerdem der Einfluß der Absorption auf die Strahlung bekannt ist.

XV. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Messung der Temperatur-Leitfähigkeit in polykristallinem, natürlichen Olivin (8,6 Mol% Fayalit) in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur beschrieben. Die Messung erfolgte in einer Kolben-Zylinder-Apparatur bei Drucken bis 24 kb und Temperaturen bis 1000° K nach zwei verschiedenen Methoden mit stationärer Wärmeleitung.

Die Arbeit ist deshalb in zwei Abschnitte gegliedert: Im ersten Abschnitt wurde versucht, die in letzter Zeit oft verwendete Impulsmethode (Erzeugung eines kurzen Wärmeimpulses im Material und Beobachtung der resultierenden Temperaturänderung in einer Entfernung von der Wärmequelle als Funktion der Zeit) auch bei hohen Drucken und Temperaturen anzuwenden. Neben Olivin wurde mit dieser Methode auch die Temperatur-Leitfähigkeit von polykristallinem Natriumchlorid und einem Silizium-Einkristall in Abhängigkeit vom Druck bestimmt. Der experimentelle und mathematische Aufwand der Methode sollte kleiner als der der zweiten (Wellen-) Methode sein.

Das mathematische Modell, das durch das Experiment angenähert werden sollte, war deshalb durch die Lösung der Wärmeleitungs-Gleichung bei Annahme einer momentanen Punkt(wärme)-quelle im homogenen Vollraum gegeben. Ein punktförmiger Heizer konnte nur genähert realisiert werden, die Messungen zeigten aber, daß bei niedrigen Temperatur-Leitfähigkeiten eine gute Übereinstimmung der beiden Meßmethoden erreicht werden konnte, wenn der Fehler durch den Heizer berücksichtigt wird.

In allen drei Proben nahm die Temperatur-Leitfähigkeit mit dem Druck zu. Diese Zunahme war am geringsten für Olivin.

Im zweiten Abschnitt wurde die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur nach der Wellenmethode nach Angström untersucht. Bei der Abwandlung dieser Methode für die Anwendung bei hohen Drucken und Temperaturen wurde an der Peripherie einer zylindrischen Probe eine sinusförmige Wärmewelle erzeugt, die sich zum Probenzentrum hin fortbewegte und von der längs ihres Weges an zwei Punkten Phase und Amplitude der Temperatur gemessen wurde. Aus den Phasendifferenzen oder der Amplituden-Abnahme als Funktion von Ort und Zeit konnte die Temperatur-Leitfähigkeit berechnet werden.

Die reziproke Temperatur-Leitfähigkeit nahm bei der untersuchten Probe mit steigender Temperatur bis zur höchsten gemessenen Temperatur von 1000° K zu. Dies ist in Übereinstimmung mit den meisten heute diskutierten Theorien der Phononenleitung, wonach die Wärmeleitfähigkeit proportional zu $1/T$ ist (bei höherer Temperatur).

Eine Abweichung von der Linearität bei höheren Temperaturen, die auf beginnenden Wärmeübergang durch Strahlung hinweisen würde, wurde nicht beobachtet. Dies läßt sich durch die Streuung der Strahlung an den Korngrenzen der Probe erklären. Im Hinblick auf vergleichbare Messungen von Fujisawa et al. (1968), wird vermutet, daß diese Abweichung erst bei etwa 1200° K zu erwarten ist.

Im Bereich 4 — 16 kb bei der Wellenmethode und im erweiterten Bereich bis 24 kb bei der Impulsmethode nahm die Temperatur-Leitfähigkeit von Olivin linear mit dem Druck zu.

Auch die Zunahme der Temperatur-Leitfähigkeit mit dem Druck läßt sich aus der Theorie der Phononenleitung durch die Änderung der Elastizitäts-Größen mit steigendem Druck interpretieren, resultierend aus Arbeiten von Debye (1914), Dugdale et al. (1955), Lawson (1957) and Fujisawa et al. (1968).

Im Oberen Mantel nimmt vermutlich der Anteil der Phononen an der thermischen Leitfähigkeit mit der Tiefe zunächst ab, (Clark, 1969), da bei den beiden einander entgegenwirkenden Einflüssen des Druckes und der Temperatur zunächst der Einfluß der Temperatur überwiegt.

Bei einer vorgegebenen Temperaturverteilung bis zu einer Tiefe von 100 km ergibt sich aus den hier diskutierten Messungen an Olivin ein Minimum der Temperatur-Leitfähigkeit bei etwa 40 bis 50 km Tiefe, mit einer geringen Zunahme im Bereich von 50 — 100 km.

XVI. Literaturverzeichnis:

Abeles B.: Thermal conductivity of Germanium in the temperature range $300^{\circ} - 1080^{\circ} \text{ K}$.
J. Phys. Solids **8**, 340, 1959.

Akimoto S., H. Fujisawa: Demonstration of the electrical conductivity jump produced by the olivine-spinel transition. J. Geophys. Res. **70**, 443, 1965.

Akimoto S., H. Fujisawa: Olivine-Spinel solid solution equilibria in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$
J. Geophys. Res. **73**, 1467, 1968.

Andersen D. L., T. Jordan: The composition of the Lower Mantle. Phys. Earth Plan. Int. **3**, 23, 1970.

Angenheister G.: Die Verteilung der elektrischen Leitfähigkeit in der Erdkruste und im Oberen Mantel. Protokoll über das Symposium Erdmagnetische Tiefensondierung in Salzgitter-Leberstedt vom 10. — 12. Oktober 1963, S. 97.

Angenheister G.: Struktur der tieferen Erdkruste im nördlichen Alpenvorland nach Ergebnissen der Refraktions- und Reflektions-Seismik. Beihefte zum Geologischen Jahrbuch **80**, 31, 1969.

Anger H., C. Baumberger, H. Guemoc: Méthode de mesure de la diffusivité thermique des solides, application a quelques composés semiconducteurs. Annales de Radioelectricité **67**, 13, 1961.

Angström A. I.: Neue Methode, das Wärmeleitungsvermögen der Körper zu bestimmen. Annalen der Physik **114**, 513, 1861 und Annalen der Physik, **123**, 628, 1864.

Aronson J. R., L. H. Bellotti, S. W. Eckroad, A. G. Emslie, R. K. Mc Connell, P. C. von Thüna: Infrared spectra and radioactive thermal conductivity of minerals at high temperatures. J. Geophys. Res. **75**, 3443, 1970.

Bartels R. A., D. E. Schuele: Pressure derivatives of the elastic constants of NaCl and KCl at 295° K and 195° K . J. Phys. Chem. Sol. **26**, 537, 1965.

Birch F., H. Clark: The thermal conductivity of rocks and its dependence upon temperature and composition. Am. J. Sci. **238**, 529, 1940.

- Bloss F.D.: Relationship between density and composition in mol. per cent. for some solid solution series. *Amer. Min.* **37**, 966, 1952.
- Bragg W. L., G. B. Brown: Die Struktur des Olivins. *Zeit. Krist.* **63**, 538, 1926.
- Bridgman P. W.: Thermal conductivity and compressibility of several rocks under high pressures. *Am. J. Sci.* **VII, 38**, 81, 1924.
- Bridgman P. W.: The measurement of Hydrostatic Pressure to 30.000 kg cm⁻². *Proc. Am. Ac. Arts. Sci.* **74**, 1, 1940.
- Bridgman P. W.: The compression of 46 Substances to 50.000 kg cm⁻². *Proc. Am. Ac. Arts. Sci.* **74**, 21, 1940.
- Bundy F. P.: Effect of pressure on EMF of thermocouples. Aus: Progress in very high pressure research. Ed. F. P. Bundy. John Wiley, New York, 1961.
- Carslaw H. S., J. C. Jaeger: Conduction of heat in solids. Oxford Clarendon Press, 1959.
- Chafik E., R. Mayer, R. Pruscek: Messung der Temperaturleitzahl fester Stoffe bei hohen Temperaturen. High temperatures — High pressures, **1**, 21, 1969.
- Clark S. P.: Radiative Transfer in the Earth's Mantle. *Trans. Am. Geophys. Union* **38**, 931, 1957.
- Clark S. P. (ed.): Handbook of physical constants. *Geol. Soc. of Amer.*, 1966.
- Clark S. P.: Heat conductivity in the Mantle. Aus The Earth's crust and upper mantle. Ed. by P. J. Hart. *Am. Geophys. Union*, Washington, 1969.
- Debye P.: Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und Elektrizität. Göttinger Wolfskehl-Vorträge, Teubner, Leipzig, 1914.
- Decker D. L.: Equation of State of NaCl and Its Use as a Pressure gauge in High-Pressure Research. *J. Appl. Phys.* **36**, 157, 1965.
- Deer W. A. R. A. Howie, J. Zussmann: Rock-Forming minerals Vol 1, Ortho- and Ring-Silicates, Longmans, London, 1965.

- De Smet A.: Méthode de mesure de la conductibilité thermique des réfractaires à haute température. *High Temperatures — High Pressures* **1**, 199, 1969.
- Doetsch G.: Anleitung zum praktischen Gebrauch der Laplace-Transformation und der Z-Transformation. R. Oldenburg Verlag, München, 1967.
- Dugdale J. S., D. K. C. Mac Donald: Lattice Thermal Conductivity, *Phys. Rev.* **98**, 1751, 1955.
- Erdmann J. C.: Wärmeleitung in Kristallen, theoretische Grundlagen und fortgeschrittene experimentelle Methoden. Springer, Berlin, 1969.
- Filippov L. P.: Use of regular conditions of the third kind for measuring the thermal properties of solid and liquid metals at high temperatures. *High Temperature* **2**, 733, 1964.
- Frechen J.: Führer zu vulkanologisch petrographischen Exkursionen. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1962.
- Fujisawa H., Fujii N., H. Mizutani, H. Kanamori, S. Akimoto: Thermal diffusivity of Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , and NaCl at high pressures and temperatures. *J. Geophys. Res.* **73**, 4727, 1968.
- Getting J. C., G. C. Kennedy: Effect of Pressure on the EMF of Chromel-Alumel and Platinum-Platinum 10 % Rhodium Thermocouples. *J. Appl. Phys.* **41**, 4552, 1970.
- Gobrecht H., H. Nelkowski, W. Seifert, R. Krüger: Eine Impulsmethode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit kleiner Festkörperproben. *Wärme- und Stoffübertragung*, **3**, 96, 1970.
- Green A., L. E. J. Cowles: Measurement of thermal diffusivity of semiconductors by Angström's method. *J. Sci. Instr.* **37**, 349, 1960.
- Hall H. T.: High Temperature High Pressure Apparatus. United States Patent Office, Patented June 21, Nr. 2941248, 1960.
- Hanneman R. E., H. M. Strong: Pressure Dependence of the emf of Thermocouples to 1300° C and 50 kb. *J. Appl. Phys.* **36**, 523, 1965.

- Harmathy T. Z.: Variable-State methods of measuring the thermal properties of solids. *J. Appl. Phys.* **35**, 1190, 1964.
- Herring C.: Role of low-energy phonons in thermal conduction. *Phys. Rev.* **95**, 954, 1954.
- Horai Ki-Iti: An Empirical Relationship between Thermal Conductivity and Debye Temperature for Silicates. *J. Geophys. Res.* **75**, 978, 1970.
- Horai Ki-Iti: Thermal Conductivity of Rock-Forming Minerals. *J. Geophys. Res.* **76**, 1278, 1971.
- Hughes D. S., F. Sawin: Thermal conductivity of dielectric solids at high pressure. *Phys. Rev.* **161**, 861, 1967.
- Huntington H. B.: The elastic constants of crystals, in *Solid state physics*, Vol. 7, ed. by F. Seitz, D. Turnbull; Acad. Press, New York, 1958.
- Jahnke-Emde: *Tafeln höherer Funktionen*. Teubner, Stuttgart, 1960.
- Kanamori H., N. Fujii, H. Mizutani: The measurement of thermal diffusivity of rock forming minerals over the temperature range from 300° K to 1100° K. *J. Geophys. Res.* **73**, 595, 1968.
- Kelemen F.: Eine Wärmeimpulsmethode zur Bestimmung der Temperaturleitzahl und der Wärmeübergangszahl. *ZS. f. angew. Phys.* **17**, 562, 1964.
- Kingery W. D., M. C. Mc Quarrie: Concepts of measurement and factors affecting thermal conductivity of ceramic materials. *J. Am. Soc.* **37**, 67, 1954.
- Kingery W. D., J. Franci, R. L. Coble, T. Vasilos: Data for several pure oxide materials corrected to zero porosity. *J. Am. Cer. Soc.* **37**, 107, 1954.
- Kittel C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenburg Verlag, München und Wien, 1968.
- Klemens P. G.: Thermal conductivity and lattice vibrational modes. *Solid State Physics*, Vol. 7, ed.: F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, 1958.
- Kumazawa M., O. L. Anderson: Elastic moduli, pressure derivatives, and temperature derivatives of single-crystal Olivine and single crystal Forsterite. *J. Geophys. Res.* **74**, 5961, 1969.

- Lawson A. W.: On the high temperature heat conductivity of insulators. *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 159, 1957.
- Lee D. W., W. D. Kingery: Radiation Energy Transfer and Thermal Conductivity of Ceramic Oxides. *J. Am. Cer. Soc.* **43**, 594, 1960.
- Leibfried G.: Handbuch der Physik. Bd. 7, Herausgeber S. Flügge, Springer, Berlin, 1955.
- Lubimova E. A.: Theory of Thermal State of the Earth's Mantle. Aus: The Earth's Mantle, ed.: T. F. Gaskell, Academic Press, London and New York, 1967.
- Mc Lachlan M. W.: Bessel Functions for Engineers. Oxford University Press, 1946.
- Mooney D. L., R. G. Steg: Pressure dependence of the thermal conductivity and ultrasonic attenuation of non-metallic solids. *High Temperatures High Pressures*, Vol. 1, 237, 1969.
- Nelting H., G. Thiele: Elektronisches Messen nichtelektrischer Größen. Philips Technische Bibliothek, 1966.
- Nichols S.: The design and loading characteristics of a high pressure unit for the range 20 — 70 kb. *J. Sci. Instr.* **2**, 506, 1969.
- Parker W. J., R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott: Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *J. Appl. Phys.* **32**, 1679, 1961.
- Peierls R.: *Ann. Phys.* **3**, 1055, 1929.
- Pitt G. D., D. C. Tozer: Radiative heat transfer in dense media and its magnitude in olivines and some other ferromagnesian minerals under typical upper mantle conditions. *Phys. Earth Plan. Int.* **2**, 189, 1970.
- Ringwood A. E.: Mineralogy of the mantle. Aus: *Advances in Earth Science*, Ed.: Hurley, MIT Press, Cambridge, Mass. 1966.
- Ringwood A. E.: Phase transformations and the constitution of the Mantle. *Phys. Earth Plan. Int.* **3**, 109, 1970.

- Rudkin R. L., R. J. Jenkins, W. J. Parker: Thermal diffusivity measurement on metals at high temperatures. *Rev. Sci. Instr.* **33**, 21, 1962.
- Runyan W. R.: Silicon semiconductor technology. Mc. Graw Hill, New York, 1965.
- Schmidt H. E., M. van den Berg, L. van der Hoek: Zur Messung der Temperaturleitfähigkeit nach der Methode des modulierten Elektronenstrahls. *High Temperatures — High Pressures*, **1**, 309, 1969.
- Schober M.: Messung der elektrischen Leitfähigkeit an einigen Proben natürlichen Olivins bei hohen Drucken und Temperaturen. Dissertation, Inst. für Angew. Geophys., München, 1970.
- Schreiber E., O. L. Anderson: Pressure derivatives of the sound velocities of polycrystalline forsterite, with 6 % porosity. *J. Geophys. Res.* **72**, 762, 1967.
- Schult A.: Some petrophysical aspects of deep structure (1971, to be published).
- Schult A., M. Schober: Measurement of electrical conductivity of natural olivine at temperatures up to 950° C and pressures up to 42 kb. *Z. Geophys.* **35**, 105, 1969.
- Shankland T. J.: Pressure shift of infrared absorption bands in minerals and the effect on radiative heat transport. *J. Geophys. Res.*, **75**, 409, 1970.
- Sidles P. H., G. C. Danielson: Thermal Diffusivity Measurement at High Temperatures. Aus: *Thermoelectricity*, ed.: P. Egli, 1960.
- Sidles P. H. G. C. Danielson: Thermal diffusivity and other non-steadystate methods. In "Thermal conductivity", S. 149 ff., ed.: R. P. Tye, Academic Press, London, 1969.
- Starr Ch.: An Improved Method for the Determination of Thermal Diffusivities. *Rev. Sci. Instr.* **8**, 61, 1937.
- Staudacher W.: Messung der elektrischen Leitfähigkeit von natürlichem Augit, Enstatit und Granat bei Temperaturen bis 1150° K und Drucken bis 48 kb. Diplomarbeit, Inst. für Angew. Geophysik, München, 1968.
- Verna R. K.: Elasticity of some high density crystals. *J. Geophys. Res.* **65**, 757, 1960.

Weyrich R.: Die Zylinderfunktionen und ihre Anwendungen. Teubner, Berlin, 1937.

Wheeler M. J.: Thermal diffusivity measurement by the modulated electron beam method.
Thermal diffusivity of iron between 280° C and 1100° C. High Temperatures--High Pressures **1**, 1, London 1969.

Woisard E. L.: Pulse Method for the Measurement of Thermal Diffusivity of Metals. J. Appl. Phys. **32**, 40, 1961.

Yoder H. S., Th. G. Sahama: Olivine X-ray determinative curve. Amer. Min. **42**, 475, 1957.

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Angewandte Geophysik der Ludwig-Maximilian-Universität München angefertigt. Die Anregung hierzu gab mein verehrter Lehrer, Herr Prof. Dr. G. Angenheister, bei dem ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte. Für zahlreiche Diskussionen und Ratschläge bedanke ich mich besonders bei Herrn Dr. A. Schult vom gleichen Institut. Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. M. Schober vom Institut für Angewandte Geophysik für anregende Diskussionen und Herrn Dipl.-Phys. U. Bleil für bereitwillige Überlassung seiner Sinterungs-Apparatur. Weiterhin soll den Herren Mechanikermeistern Bühler und Lehner der Werkstatt des Instituts für Angewandte Geophysik für die Ausführung der Dreh- und Schleifarbeiten gedankt werden.

Bei Herrn Prof. Dr. H. G. Huckenholz vom Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität München bedanke ich mich für wichtige Hinweise, Frau G. Cammann vom selben Institut führte mehrere naßchemische Analysen, immer sehr rasch, aus, wofür ich mich herzlich bedanke.

Herrn Dir. E. Umhöfer von der Firma Klüber Lubrication verdanke ich „know how“ und Schmierstoffe betreffs der Kammerschmierung, der Firma Siemens AG, Bereich Halbleiter, hier insbesondere Herrn Dipl.-Ing. E. Sußmann, verdanke ich mehrere Silizium-Einkristalle. Beiden Herren bzw. Firmen sei an dieser Stelle nochmals gedankt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte durch die Bewilligung der erforderlichen Mittel diese Arbeit.

Meine Frau hat durch das Schreiben des Textes und das teilweise Zeichnen der Abbildungen einen wesentlichen Anteil mühsamer Arbeit übernommen, dafür möchte ich ihr an dieser Stelle herzlich danken.

Lebenslauf

Am 26. Januar 1940 wurde ich, Werner Staudacher, als Sohn des Gutsverwalters Walter Staudacher und seiner Frau Friederike, geb. Hoffmann, in Neusiedl/CSR geboren. Von 1946 bis 1952 besuchte ich die Volksschule Rottendorf bei Würzburg; von 1952 bis 1955 die Oberschule Mengen/Donau, ab 1955 die Oberrealschule Garmisch, die ich 1962 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Wintersemester 1962 begann ich an der Universität München das Studium der Physik. Die Diplom-Vorprüfung legte ich im Sommer-Semester 1965 ab, die Diplom-Hauptprüfung im Fach Experimentalphysik im Winter-Semester 1968/69. Das Thema der Diplomarbeit lautete: Messung der elektrischen Leitfähigkeit von natürlichem Augit, Enstatit und Granat bei Temperaturen bis 1150 °K und Drucken bis 48 kb.

Von Februar bis Juli 1969 war ich in einem Labor der Halbleiterfabrik der Firma Siemens mit Entwicklungsaufgaben bei der Silizium-Epitaxie beschäftigt. Seit 1. August 1969 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte Geophysik der Universität München tätig. Hier fertigte ich die vorliegende Dissertation unter Anleitung meines Lehrers, Herrn Prof. Dr. G. Angenheister, an.

